



# Contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques

Claude Polle

## ► To cite this version:

Claude Polle. Contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques. Glaciologie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1993. Français. NNT : . tel-00780186

**HAL Id: tel-00780186**

**<https://theses.hal.science/tel-00780186>**

Submitted on 23 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6**

**Spécialité :**

**Océanologie, Environnement, Météorologie**

**présentée**



**par Mlle POLLE Claude**

**pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6**

**Sujet de thèse :**

**contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques.**

**soutenue le 07/04/93**

**devant le jury composé de :**

**Monsieur G. LAMBERT**

**Monsieur G. MEGIE**

**Monsieur A. MARENCO**

**Monsieur D. RAYNAUD**

**Monsieur B. BONSANG**





Je tiens à remercier tous les membres de mon jury de thèse pour m'avoir consacré quelques heures de leur temps précieux, et tout particulièrement Messieurs Bonsang et Marengo qui ont accepté de se charger des inévitables rapports sur ce travail.

*Mes yeux se sont ouverts sur le vaste domaine de la chimie atmosphérique. Merci Monsieur Mégie; rarement je n'ai suivi cours aussi passionnants que les vôtres.*

*Et puis mes yeux enthousiastes se sont arrêtés quelques mois au CFR. Merci Monsieur Lambert, merci Bernard; vous avez su m'initier à la recherche, et me transmettre, un instant durant, votre goût pour ce métier.*

*Mes yeux motivés sont donc allés chez les glaciologues. Merci Fred; par ton inépuisable serviabilité, tu m'as, comme personne, aidée à m'intégrer au LGGE.*

*Plus tard, mes yeux soucieux se sont tournés vers de nouveaux horizons. Merci Dominique; vous m'avez laissée libre de choisir ma voix, et je ne cesse depuis de m'en réjouir.*

*Par ailleurs, mes yeux exigeants ont appris à reconnaître les gens de valeur sur lesquels ils pouvaient se reposer sans crainte. Merci Jean Marc, merci Jérôme, merci Christophe; votre aide spontanée et constructive tant pour les manipes que pour la rédaction de ce travail a représenté pour moi une douce et inestimable sensation de complicité.*

*Mes yeux lunatiques se sont également appuyés sur de bons amis. Merci Sylvianne, merci Anne; supporter et endiguer mes sautes d'humeur ne devait pas être drôle tous les jours.*

*Et surtout, mes yeux souriants ont exploré le Dauphiné. Merci Danièle, merci Laurent; c'est tellement agréable de rêver neige et glisse quand on ne voit que glace et bulle.*

*Et finalement mes yeux se sont fermés sur un bureau qui se vide. Quoique tu fasses Crecre, AME du lgge, merci pour tout.*

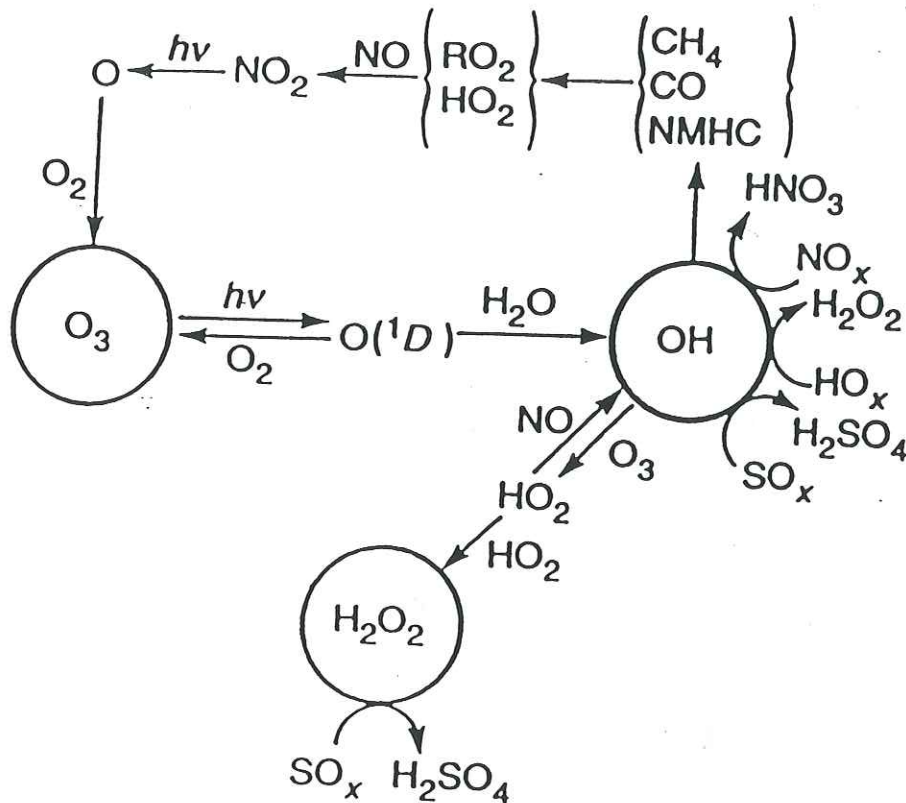
## INTRODUCTION

De nombreux gaz trace tels que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ou chlorofluorocarbones influent directement le bilan radiatif du système terre-atmosphère en absorbant une partie du rayonnement infra-rouge réémis par la terre. Des observations à long terme montrent une augmentation de la concentration actuelle de méthane. Cette évolution reflète un changement des sources de  $\text{CH}_4$  ou une évolution parallèle du puits atmosphérique par les radicaux hydroxyles OH. Or la capacité oxydante de l'atmosphère, liée essentiellement à l'ozone  $\text{O}_3$ , et au radicaux OH dépend surtout des teneurs en méthane, en monoxyde de carbone (CO), en hydrocarbures légers non méthaniques (NMHC) et en oxydes azotés ( $\text{NO}_x$ ).

Les radicaux OH, en réagissant avec des centaines de gaz d'origine naturelle ou anthropique, entraînent un renouvellement de l'atmosphère : ils contrôlent l'accumulation d'éléments polluants comme les chlorofluorocarbones hydrogénés. Leur maintien dans l'atmosphère favorise donc la salubrité de notre environnement atmosphérique. D'un autre côté, une forte teneur en OH conduit à la formation rapide d'acides qui se déposent à la surface de la terre directement, ou dans les précipitations : les oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ) et d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sont convertis respectivement en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) alors que les hydrocarbures légers non méthaniques et le monoxyde de carbone sont oxydés en acides organiques après réaction avec OH.

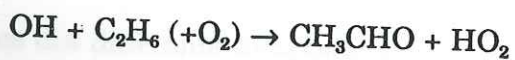
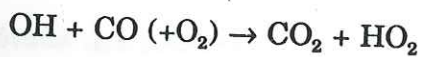
Les radicaux hydroxyles jouent donc un rôle clé dans de nombreux problèmes liés à l'environnement atmosphérique (figure 0.1), et l'évolution de leur concentration dans la troposphère constitue un problème complexe, mais d'un intérêt considérable. L'évaluation de la teneur troposphérique en OH à partir des concentrations en CO ou en NMHC ainsi que les constantes cinétiques de réaction avec les radicaux OH s'avère beaucoup moins complexe qu'une mesure directe. CO et NMHC représentent donc un moyen de mieux appréhender le cycle des radicaux OH. De plus, les oxydations photochimiques des NMHC et surtout du CO, en présence de  $\text{NO}_x$  sont les principaux processus impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique.





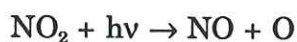
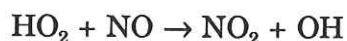
**Figure 0.1** : rôle des oxydants  $O_3$ ,  $OH$ , et  $H_2O_2$  dans des réactions photochimiques atmosphériques. (Extrait de Thompson, 1992).

L'oxydation photochimique des NMHC et du CO par les radicaux  $OH$  aboutit à la production des radicaux hydroperoxy ( $HO_2$ ) et indirectement à une production ou à une consommation de l'ozone. Parmi les différents processus chimiques impliqués, nous avons les réactions suivantes :

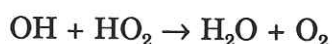


L'influence des hydrocarbures légers et du CO sur le bilan des deux principaux oxydants dépend du milieu réactionnel dans lequel ils sont introduits; on a par exemple :

*En milieu riche en NO (atmosphère continentale) :*



*En milieu pauvre en NO (atmosphère océanique) :*



Ainsi, en dépit de leur faible abondance dans la troposphère (de l'ordre de quelques dizaines de ppbv pour le CO, et du ppbv pour les NMHC), CO et NMHC exercent une influence de la plus haute importance sur la chimie troposphérique.

Plusieurs équipes de recherche ont orienté leurs efforts sur l'établissement des budgets globaux des NMHC et du CO, mais les incertitudes demeurent importantes notamment dans la détermination des sources naturelles comme les feux de forêt ou encore les océans.

Bonsang et al. (1988) ont souligné la présence d'une source marine d'hydrocarbures de deux à six atomes de carbone, éthylène et propylène représentant à eux deux près du tiers des NMHC émis par l'océan (Kanakidou, 1988). Lors de nos recherches, nous avons essayé d'approfondir nos connaissances sur cette source marine particulièrement importante puisqu'elle correspond au bruit de fond atmosphérique en NMHC. Une étude des NMHC dans l'océan pacifique et en Méditerranée suivant des profils verticaux nous a permis d'explorer des sources marines de moindre abondance, et en particulier la source d'isoprène (chapitre I).

L'étude des sources naturelles peut être conduite par la reconstitution des teneurs passées des différents composés. Pour des périodes reculées soumises aux glaciations et

aux stades interglaciaires caractérisant le climat des derniers millions d'années, nous disposons d'échantillons de l'atmosphère piégés dans les bulles présentes dans la glace ancienne en particulier dans les régions polaires. L'analyse de ces bulles d'air a permis de reconstituer les teneurs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  passées, et ainsi de mieux comprendre les interactions entre ces gaz et le climat de notre planète. Une mesure similaire des NMHC et du CO préciserait, si les bulles d'air reflètent bien l'atmosphère originelle pour ces différents gaz, l'influence de l'activité humaine grâce à la détermination des concentrations pré-industrielles et pré-agricoles. De telles mesures nous renseigneraient également sur d'éventuelles corrélations entre variations climatiques et évolution des teneurs en NMHC ou en CO.

Des premiers tests sur la mise au point d'un système analytique adapté à la mesure des NMHC occlus dans la glace (chapitre II) révèlent l'extrême complexité d'une telle expérimentation, principalement due à l'importance de la quantité de glace requise pour l'analyse.

Par contre, concernant le CO, le développement d'une méthode d'extraction du gaz piégé dans la glace suivie d'une analyse en CO (chapitre III) fournit les premiers résultats de monoxyde de carbone dans des glaces d'origine polaire après les essais de Robbins et al. en 1973.





## CHAPITRE I

LES NMHC DANS L'EAU DE MER :  
mise en évidence d'une source marine d'isoprène.



## INTRODUCTION

Les budgets globaux du méthane et du monoxyde de carbone font l'objet de nombreuses études à cause du rôle primordial qu'ils jouent dans le bilan radiatif terrestre et/ou le cycle photochimique des principaux oxydants troposphériques ( $O_3$ , OH ...). Pourtant ces budgets ne sont pas encore définis avec précision : quels que soient les auteurs, sources et puits de  $CH_4$  ou CO sont établis avec des fourchettes d'incertitude allant fréquemment du simple au double.

La distribution des sources d'hydrocarbures de deux à six atomes de carbone est encore moins bien connue, pourtant, les NMHC pourraient contribuer à 50 % de la production naturelle du CO atmosphérique (Seiler et Conrad, 1987; Khalil et Rasmussen, 1990; Crutzen et Zimmermann, 1991). Il est maintenant bien établi que les NMHC ont une grande réactivité avec les espèces oxydantes et principalement avec les radicaux OH (Atkinson, 1986). En effet, les NMHC présentent une concentration troposphérique (de l'ordre du ppbv) inférieure de trois ordres de grandeur à la teneur du méthane (1,8 ppmv actuellement). Par contre, la constante cinétique d'oxydation des NMHC par les radicaux OH est de deux à trois ordres de grandeur plus élevée que celle du méthane. La vitesse de destruction des radicaux OH étant égale au produit de la concentration des hydrocarbures par la constante cinétique, elle est équivalente pour le méthane et pour les NMHC. Les NMHC jouent donc un rôle comparable au méthane en chimie troposphérique aussi bien au niveau du budget global de CO que pour l'ozone ou le peroxy-acétyl-nitrate (PAN), (Chameides et Cicerone, 1978; Brewer et al., 1983; Kasting et Singh, 1986; Lamb et al., 1987).

Les activités humaines comme la combustion des matériaux ou l'émission de gaz d'échappement par les voitures constituent une source de NMHC (Logan et al., 1981). Les sources naturelles semblent principalement continentales avec des émissions par les sols (Detwiler et al., 1988) et surtout par les végétaux (Zimmerman et al., 1978; Crutzen et al., 1985; Gregory et al., 1986). Toutefois, une source marine a également été mise en évidence (Lamontagne et al., 1973; Bonsang et al., 1988; Kanakidou et al., 1988; Plass et al., 1991).

Afin de compléter l'étude de la source marine d'hydrocarbures légers, des échantillons d'eau ont été analysés au cours de campagnes dans l'océan pacifique et en Méditerranée. Les paragraphes suivants décrivent d'une part la méthode expérimentale utilisée pour extraire de l'eau les gaz dissous et les analyser, et d'autre part les résultats obtenus en différents sites de mesures avec la mise en évidence d'une source marine d'isoprène.

Tous ces résultats ont fait l'objet d'un article reporté en annexe B.

## **I. TECHNIQUE DE DOSAGE DES NMHC DANS L'EAU.**

Etant donné que la concentration atmosphérique des NMHC est inférieure ou de l'ordre de quelques ppbv (voir notamment Bonsang et Lambert, 1985; Kanakidou, 1988; Donahue et Prinn, 1990), l'échantillon est préconcentré sur un piège Ténax avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Des échantillons gazeux, issus du dégazage de l'eau de mer avec de l'hélium ultrapur, sont collectés dans des cylindres en acier électropolis d'un volume d'environ six litres.

### **1. Collecte des échantillons.**

L'eau de mer est prélevée à l'aide de bouteilles "GO-FLO" (figure I.1). Pour s'affranchir d'une contamination par le film de surface de l'eau de mer, l'ouverture des bouteilles est déclenchée par un capteur de pression à une dizaine de mètres de profondeur. Ces bouteilles GO-FLO n'induisent aucune contamination en NMHC (E. Fontaine, communication personnelle). En effet, lors d'analyses de gaz dissous dans l'eau, aucune différence significative n'est observée entre de l'eau stockée pendant deux heures dans la bouteille GO-FLO et l'eau initiale.

L'eau de mer est rapidement transférée de la bouteille GO-FLO à un cylindre de réception en acier qui une fois rempli est immédiatement scellé pour éviter tout échange avec l'atmosphère. Une partie (~ 2 l) de l'eau ainsi prélevée est introduite dans l'ampoule

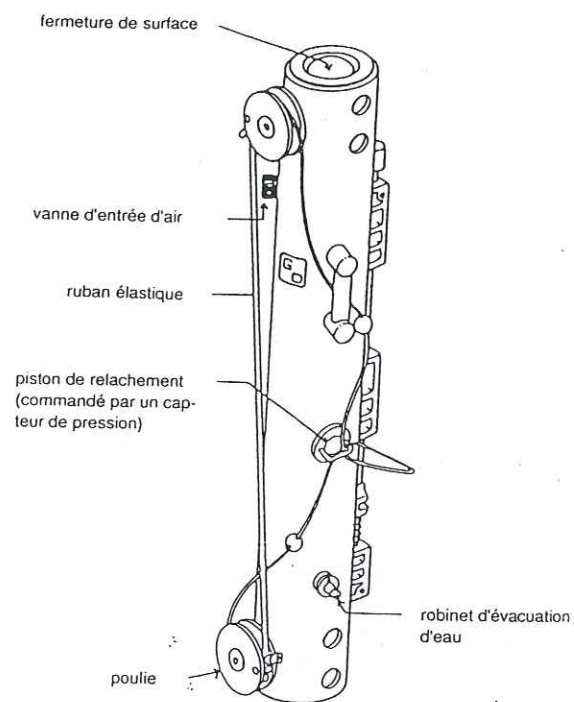
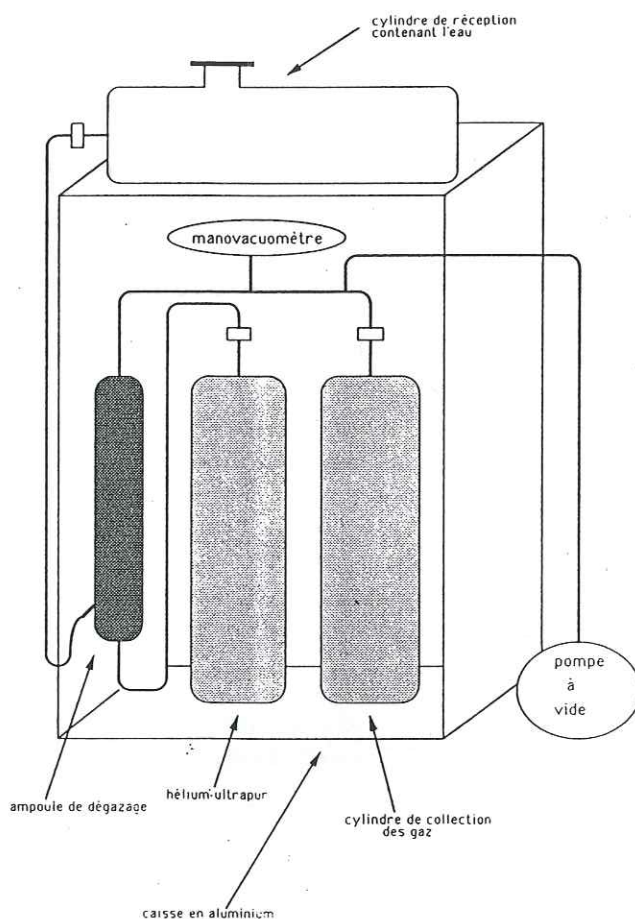


Figure I.1 : schéma d'une bouteille de prélèvement d'eau GO-FLO.



de dégazage de la ligne d'extraction des gaz dissous dans l'eau (figure I.2). Cette ligne comprend deux cylindres en acier électropolis préalablement conditionnés par chauffage et pompage durant quatre heures. Le "vide" ainsi obtenu est proche de  $10^{-3}$  mbar. L'un des deux cylindres sert à collecter le gaz extrait de l'eau, et l'autre est rempli d'hélium ultrapur.



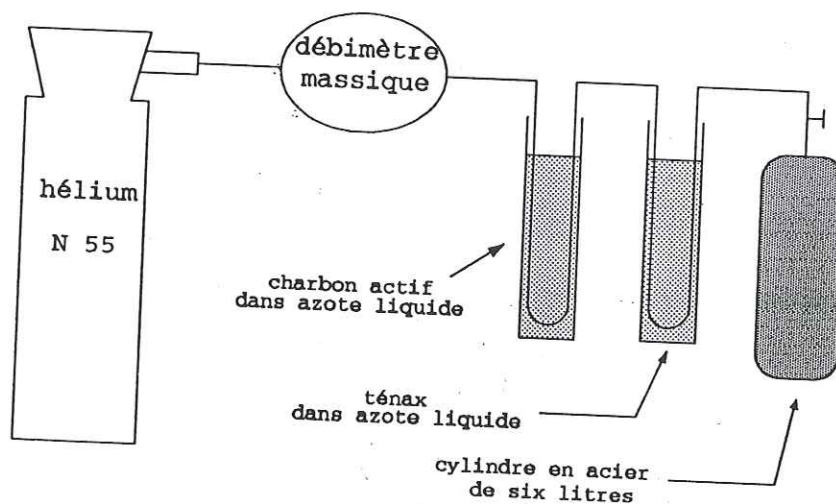
**Figure I.2** : schéma de la ligne d'extraction des gaz dissous dans l'eau.

Des tests ont été réalisés afin de vérifier la stabilité des échantillons stockés dans les cylindres en acier inoxydable (Kanakidou, 1988). Les analyses effectuées après six mois de stockage ont démontré que le mélange n'évoluait pas, y compris pour les hydrocarbures présents à des concentrations inférieures à 0,1 ppbv, excepté pour l'hexène et l'isoprène.

L'isoprène est l'hydrocarbure le moins stable dans les cylindres de stockage, mais l'évolution de sa concentration n'est pas significative (inférieure à la précision -cf. 2.2.4- de la méthode analytique) dans un délai de 40 jours après le prélèvement.

L'hélium N55 est débarrassé de toute trace infime d'hydrocarbure en traversant successivement un piège rempli de charbon actif, puis un piège contenant du ténax (oxyde de 2,6-diphényl-p-phénylène) tous deux plongés dans de l'azote liquide (figure I.3). L'hélium parcourt les deux pièges à un débit de 80 à 100 ml/mn.

Le ténax est un polymère organique de grande surface spécifique très efficace pour l'absorption à basse température de différents composés dont les hydrocarbures. Avant toute purification, les deux pièges montés en série sont conditionnés par chauffage sous courant d'hélium pendant toute une nuit à près de 300°C (à cette température, les NMHC sont désorbés aussi bien du charbon actif que du ténax).



**Figure I.3** : schéma de la ligne de purification de l'hélium.

Espèces	Gaz extrait (%)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	96
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	86
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	96
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	79
iso C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	97
n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	98
trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	99
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	92
iso C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	94
cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	99
iso C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	100
1,2 butadiène	100
n C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	95
1,3 butadiène	93
2 méthyl 2 butène	100
2 méthyl 1 butène	98
n C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	97
isoprène	100

**Tableau I.1** : rendement expérimental de l'extraction des gaz dissous dans l'eau.  
(E.Fontaine, communication personnelle).



Avant d'incorporer l'eau de mer à la ligne d'extraction, cette dernière est rincée par de l'hélium ultrapur, et vidée plusieurs fois.

L'ampoule de dégazage contenant l'eau de mer est ensuite parcourue par un courant de 50 à 100 ml/mn d'hélium ultrapur pendant un laps de temps suffisant (~ 1 h) pour que les gaz dissous dans l'eau soient recueillis dans le cylindre en acier à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (1,2 bar).

Le rendement théorique de l'extraction compte tenu de la constante de Henry pour chaque hydrocarbure aliphatique analysé aboutit à des valeurs supérieures à 99% (Kanakidou, 1988). Sur le plan pratique, des tests de rendement (tableau I.1) montrent que 79 à 100% des gaz dissous sont extraits après une heure de dégazage (E. Fontaine, communication personnelle).

## 2. Analyse.

### 2.1. Appareillage.

Les échantillons gazeux collectés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, et dosés par un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'air produit par un générateur traverse un piège retenant eau et matière organique avant d'alimenter le détecteur.

Le gaz vecteur, de l'hélium N55, traverse un piège rempli de charbon actif plongé dans de l'azote liquide afin d'éliminer toute trace de NMHC.

La colonne utilisée est une colonne capillaire  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  "Porous Layer Open Tubular Column" (Chromatopack) de 50 m de long, et 0,25 mm de diamètre.

En fin d'analyse les chromatogrammes (figure I.4) sont enregistrés par un intégrateur Chromatopac C-R3A.

Les NMHC à l'état de trace dans l'atmosphère doivent être fortement concentrés avant l'entrée dans la colonne chromatographique. Pour cela, ils subissent une double préconcentration cryogénique (figure I.5).

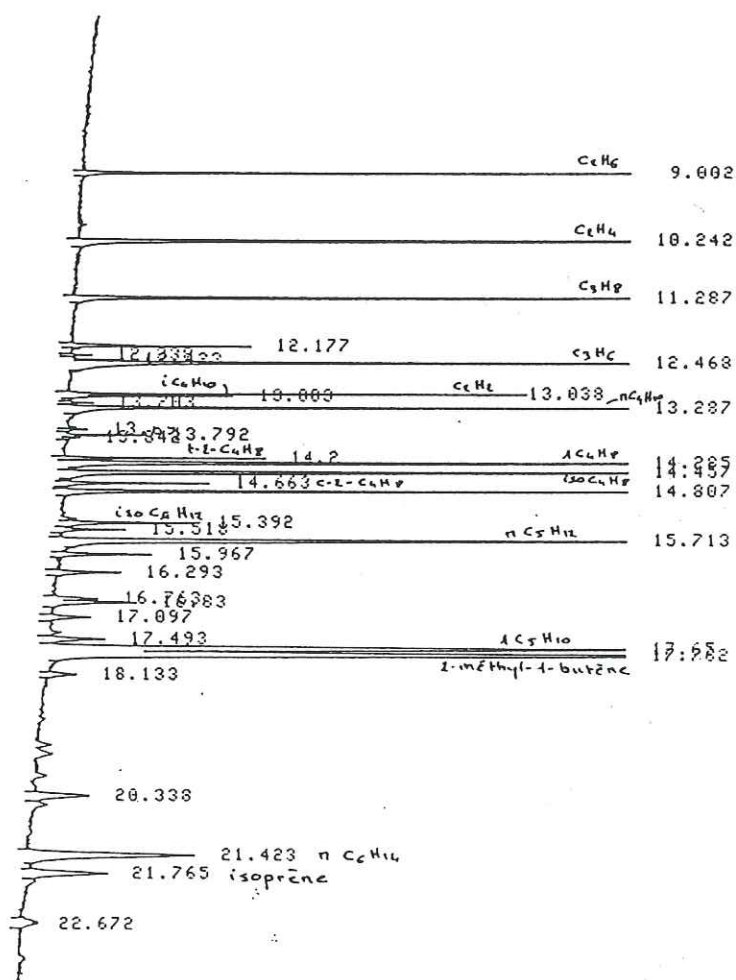
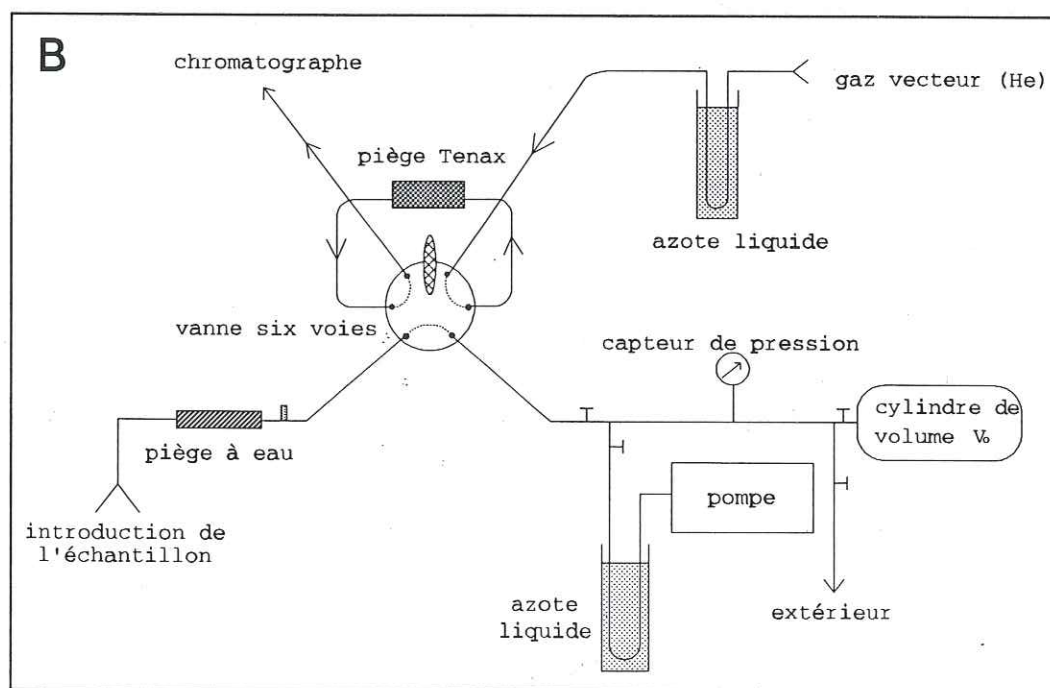
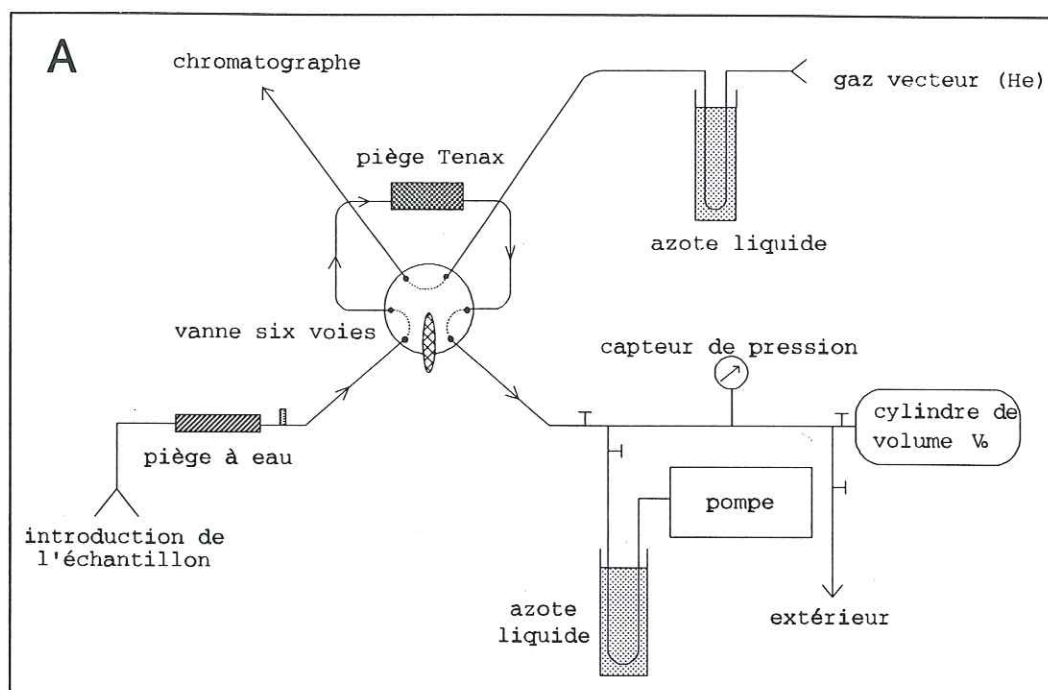


Figure I.4 : chromatogramme d'hydrocarbures de deux à six atomes de carbone.





⌞ : vanne d'arrêt.

▬ : vanne de réglage.

**Figure I.5** : Description de la double préconcentration cryogénique

A : système d'injection lors de la préconcentration sur le piège Ténax à  $-120^{\circ}\text{C}$

B : système d'injection lors de la désorption du piège Ténax à  $140^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2. Double préconcentration de l'échantillon.

Dans un premier temps, le piège ténax est refroidi à  $-120^{\circ}\text{C}$  par un jet d'azote liquide régulé par un dispositif automatique. 1000 à 1500 ml d'air sont enrichis dans le ténax après passage dans un piège contenant de l'amiante sodée (ascarite) pillée et du carbonate de potassium pour retenir la vapeur d'eau; le volume injecté est déterminé grâce au cylindre de volume  $V_0$  muni d'un capteur de pression. La colonne chromatographique est également refroidie pour atteindre  $-80^{\circ}\text{C}$  en fin d'injection de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, le piège ténax est chauffé à  $140^{\circ}\text{C}$  grâce au relai chaud (résistance chauffante) commandé par un régulateur de température. De l'air est envoyé autour du piège afin d'en homogénéiser la température. Juste avant le réchauffement du piège, la vanne six voies est basculée pour que les NMHC désorbés soient introduits dans la colonne. Durant cette opération, les NMHC se préconcentrent en tête de la colonne dont la température est de  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Afin de réduire la durée de désorption, on utilise la méthode de "back flushing" : le sens de circulation du gaz vecteur (Hélium N55 purifié par un piège de charbon actif plongé dans l'azote liquide) dans le piège ténax pendant la désorption est opposé au sens d'introduction de l'échantillon lors de la phase d'absorption.

Au bout de 5 mn, la température de la colonne est programmée pour atteindre  $120^{\circ}\text{C}$  à raison d'une augmentation de  $25^{\circ}\text{C}$  par minute. Les NMHC peuvent donc circuler dans la colonne à des vitesses différentes pour être séparés puis détectés par le FID.

## 2.3. Précautions.

Avant chaque analyse, le piège ténax est nettoyé par chauffage sous vide à  $140^{\circ}\text{C}$  pendant 50 mn, la colonne chromatographique est conditionnée à  $180^{\circ}\text{C}$  (environ une heure), et on vérifie le vide dans le système d'injection ainsi que l'étanchéité du montage.

Afin de contrôler le système d'injection, on effectue régulièrement des blancs en suivant le protocole analytique habituel, mais sans introduire d'échantillon gazeux.

La réponse du détecteur est étalonnée après chaque journée d'analyse par injection de 0.5 cc d'un mélange de référence contenant éthane, éthylène, acétylène propane et n-

butane dans l'azote (Standard "Mathesson" dont la concentration est donnée à 2% près).

#### 2.4. Calcul de la concentration.

Les pics de NMHC obtenus sur les chromatogrammes sont identifiés par comparaison avec le chromatogramme d'un mélange étalon, et l'identification de certains pics a été confirmée par spectrométrie de masse. Généralement, le temps de rétention augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule, l'espèce saturée (alcane) précédant l'espèce insaturée (alcène) correspondante.

La concentration des NMHC dans l'eau est déterminée à partir de la concentration dans le gaz extrait (le calcul est détaillé en annexe A).

La concentration  $C_e$  d'un hydrocarbure dans un échantillon est proportionnelle à la surface de son pic  $A_e$  rapportée au nombre d'atomes de carbone  $n_e$ ; on a :

$$C_e = \frac{A_e}{n_e} \times K$$

avec  $K$  indépendant du composé à analyser. Le calcul de cette constante est lié à des paramètres résultant de l'analyse quotidienne d'un échantillon de gaz standard.

L'hélium utilisé pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau de mer est systématiquement analysé. Les valeurs résiduelles parfois observées sont retranchées aux résultats obtenus pour les échantillons gazeux.

La concentration  $C_L$  de chaque NMHC dans l'eau initiale se déduit de la concentration  $C_G$  calculée dans l'échantillon gazeux à partir de la relation suivante démontrée en annexe A :

$$C_L = \frac{P_G}{P_L} \times \frac{T_L}{T_G} \times \frac{V_G}{V_L} \times C_G$$

avec  $P_G$  : pression de gaz analysé

$P_L$  : pression atmosphérique au moment du prélèvement d'eau

$T_L$  : température de l'eau



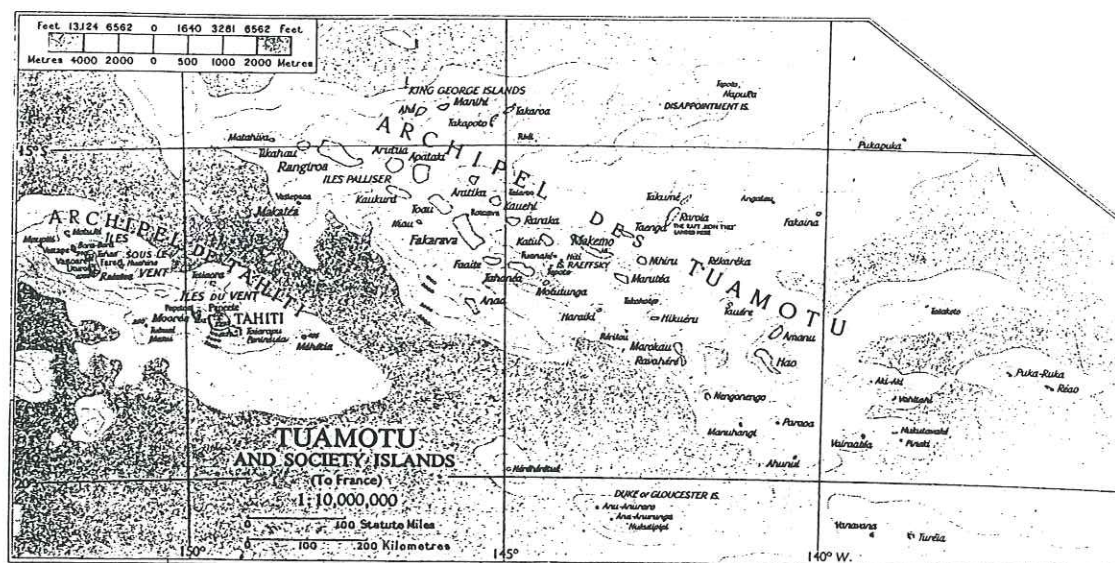


Figure I.6 : localisation des sites d'échantillonnage dans l'océan pacifique sud.

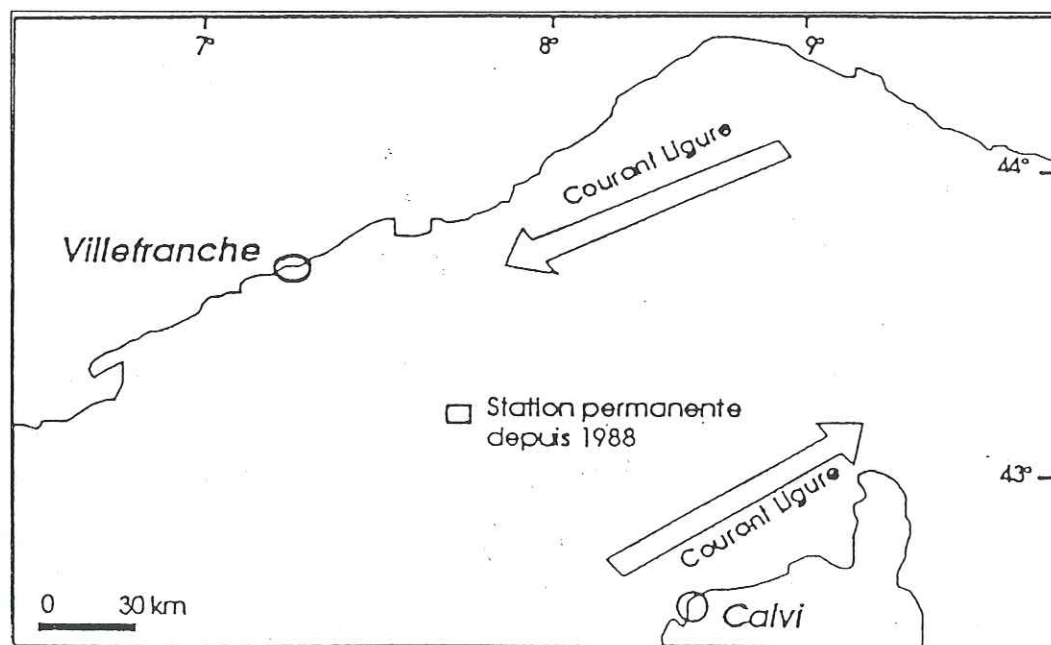


Figure I.7 : localisation du site d'échantillonnage en Méditerranée pour les campagnes DYFAMED en octobre 1989, et en mai 1990.

$T_G$  : température de l'air au moment du prélèvement d'eau

$V_G$  : volume de gaz dans le système d'extraction

$V_L$  : volume d'eau dans l'ampoule de dégazage lors de l'extraction.

La limite de détection pour des échantillons de deux litres d'air est de l'ordre de 2 pptv pour les hydrocarbures à deux atomes de carbone. La précision tenant compte de la reproductibilité de la mesure (meilleure que 1%), de l'incertitude sur le standard (2%) ainsi que sur les mesures de température et de pression, est estimée à  $\pm 6\%$  pour la gamme de concentrations mesurées (Kanakidou, 1988).

## II. SITES DE PRELEVEMENT.

Entre 1987 et 1990, des échantillons marins ont été prélevés en surface et en profondeur.

### 1. Echantillons de surface.

Afin d'étudier la source marine d'hydrocarbures légers, des échantillons d'eau ont été prélevés en surface au cours de deux campagnes dans l'océan pacifique. Une première série de prélèvements a été réalisée dans le Pacifique central nord près des îles Hawaii ( $24^\circ\text{N}$ ;  $154^\circ\text{W}$ ) du 27 au 28 mai 1987. Une seconde série a été effectuée en juin 1987 à environ deux milles au nord de l'atoll de Hao ( $18^\circ\text{S}$ ;  $141^\circ\text{W}$ ) en Polynésie française (figure I.6). Le déroulement de ces deux campagnes est explicité en détail dans un autre ouvrage (Kanakidou, 1988).

D'autres échantillons de surface ont été collectés dans l'archipel des Tuamotu au cours d'une campagne en avril 1990. Durant cette campagne, des échantillons ont également été prélevés en profondeur (jusqu'à 1000m) près de l'atoll Tikehau (figure I.6).



## 2. Echantillonnage suivant un profil vertical.

Plusieurs profils de teneur en NMHC en fonction de la profondeur de prélèvement réalisés en Méditerranée s'ajoutent au profil polynésien. Les séries de prélèvement ont été réalisées au milieu de la radiale Nice-Calvi ( $43^{\circ}36'N$ ;  $07^{\circ}29'E$ ) au niveau du dôme de divergence observé pendant l'été en mer Ligure (figure I.7). Les échantillons ont été collectés à bord du RV Korotneff pendant les campagnes DYFAMED (DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) organisées en octobre 1989, et en mai 1990. Ces campagnes avaient pour but d'une part l'étude du devenir des apports atmosphériques dans les eaux superficielles ainsi que l'évolution verticale de matière particulaire, et d'autre part la détermination de la production de composés organo-soufrés (DMS, DMSP) et de NMHC dans la couche euphotique en relation avec l'évolution diurne de l'activité de la biomasse planctonique.

La campagne de mai 1990 était basée sur trois sorties en mer; lors de la première sortie (du 16 au 18 mai 90), les échantillons d'eau ont été prélevés à 15 m de profondeur toutes les quatre heures de façon à obtenir un cycle de 36 heures. Trois échantillons ont également été prélevés à la surface. La seconde et la dernière sortie ont été respectivement consacrées au prélèvement d'eau pour un profil vertical profond (19 et 20 mai), et pour un profil vertical serré entre 0 et 300 m de profondeur (21 et 22 mai).

Après chacune des trois différentes opérations en mer, les échantillons sont ramenés à la station de Villefranche où certains composés peuvent être analysés. Les profondeurs de prélèvement lors des sorties en mer suivantes sont définies en fonction des résultats obtenus en DMS et DMSP. La profondeur de 15 m a aussi été choisie car elle correspond à la thermocline, tout en étant assez proche de la surface pour pouvoir étudier les échanges océan-atmosphère.

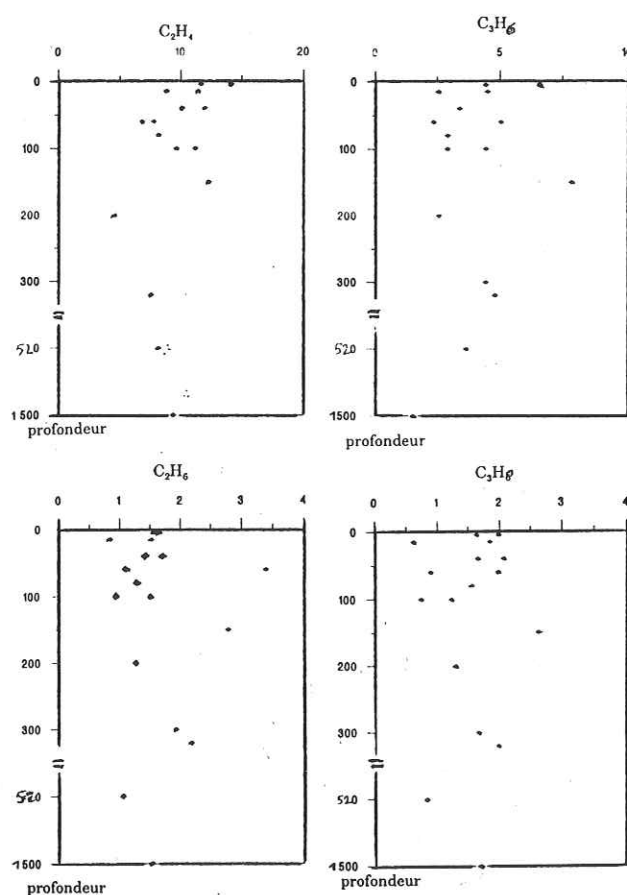
### III. DESCRIPTION DES RESULTATS.

#### 1. Description générale des concentrations obtenues.

L'analyse des divers échantillons prélevés révèle que les principaux NMHC dissous dans l'eau de mer sont l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et le propylène ( $C_3H_6$ ) avec des teneurs d'environ 5 à 40 ppbv ( $10^{-9}$  litre de gaz par litre d'eau) et 1 à 16 ppbv respectivement.

Les NMHC les plus concentrés dans l'eau de mer après les deux alcènes majoritaires sont l'éthane ( $C_2H_6$ ), l'acétylène ( $C_2H_2$ ) et le propane ( $C_3H_8$ ) dont les teneurs varient entre 1 et 2 ppbv.

Ces cinq espèces majoritaires, hormis l'acétylène, ne semblent pas présenter de profil vertical caractéristique (Figure I.8). Par contre l'isoprène, et surtout l'acétylène, possèdent une structure verticale très particulière.



**Figure I.8 :** profils verticaux méditerranéens de mai 1990 pour l'éthylène ( $C_2H_4$ ), le propylène ( $C_3H_6$ ), l'éthane ( $C_2H_6$ ) et le propane ( $C_3H_8$ ). Les concentrations sont exprimées en ppbv.

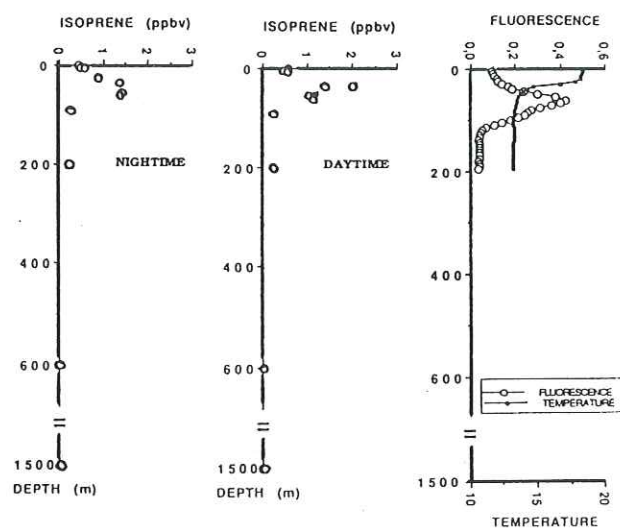


Figure a

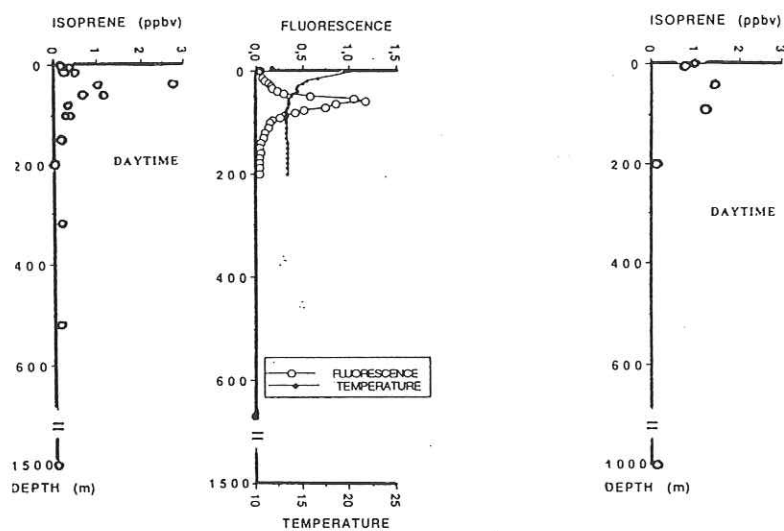


Figure b

Figure c

Figure I.9 : profils verticaux dans l'eau de mer pour la fluorescence (unité arbitraire), la température et l'isoprène (ppbv).  
 a et b : campagnes DYFAMED en octobre 1989 et mai 1990  
 c : campagne dans l'océan pacifique sud en avril 1990.  
 (extrait de Bonsang et al., 1992).



## 2. Les concentrations obtenues pour l'isoprène.

La teneur en isoprène ( $C_5H_8$  ou encore 2 méthyl-1,3 butadiène) est extrêmement variable avec la profondeur : elle se chiffre de 0,15 à 0,5 ppbv en surface de la Méditerranée ( les teneurs dans le Pacifique sont légèrement supérieures), atteint un maximum pouvant aller jusqu'à 3 ppbv à une profondeur proche de 40 m, puis décroît plus ou moins vite jusqu'à environ 200 m de profondeur. L'isoprène est encore détectable à 1500 m sous la surface.

Trois profils verticaux diurnes, et un profil nocturne (Bonsang et al.,1992) sont reportés dans la figure I.9.

Les échantillonnages à 15 m et en surface suivant un cycle de 36 heures montrent une constance de la teneur en isoprène dans le temps à chaque profondeur considérée (figure I.10).

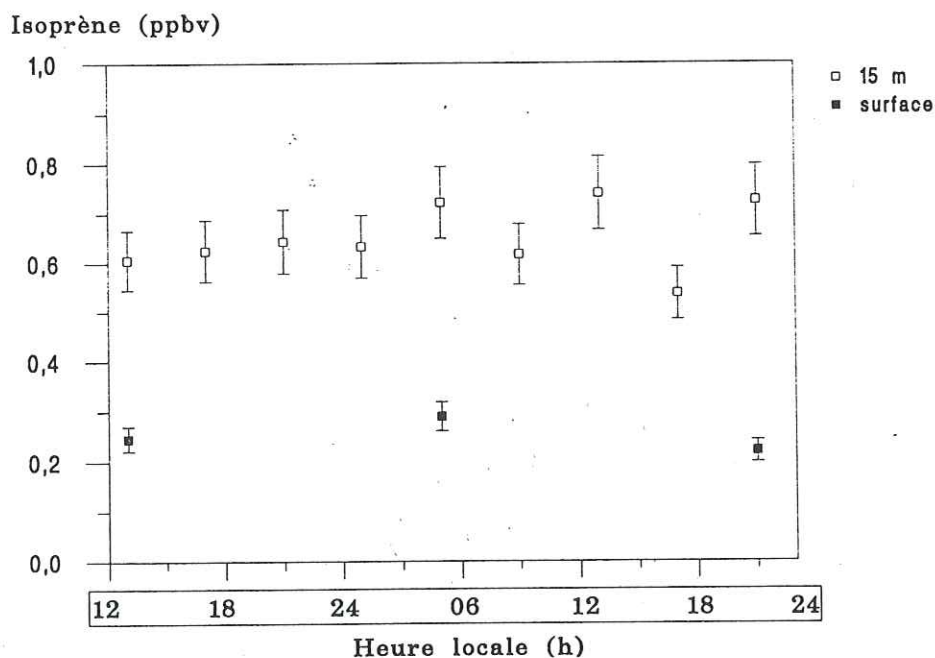


Figure I.10 : teneur en isoprène dissous dans l'eau méditerranéenne en surface et à 15m de profondeur lors d'un cycle de 36 h en mai 1990.

### 3. Les concentrations obtenues pour l'acétylène.

Pour toutes les campagnes océanographiques réalisées, la concentration d'acétylène est très peu variable en fonction de la profondeur.

Les résultats de la campagne DYFAMED en mai 1990 (Figure I.11) montrent notamment que la concentration de  $C_2H_2$  ne varie que de 0,936 à 1,871 ppbv; on peut donc considérer que l'acétylène est constant dans toute la colonne d'eau.

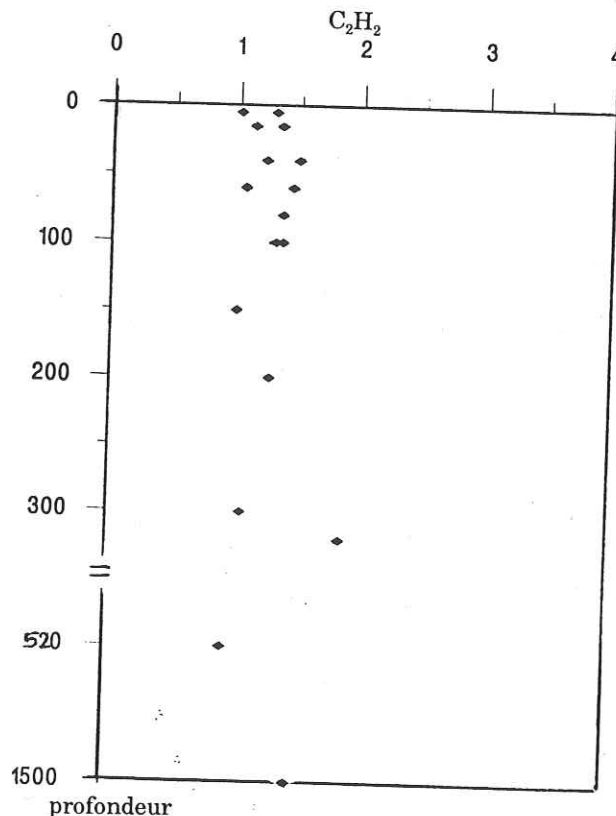


Figure I.11 : profil vertical méditerranéen de mai 1990 pour l'acétylène ( $C_2H_2$ ).  
Les concentrations sont exprimées en ppbv.

### IV. LIEN ENTRE ISOPRENE ET ACTIVITE BIOLOGIQUE.

L'isoprène atmosphérique est principalement émis par les végétaux (voir par exemple Lamb et al., 1985; Lamb et al., 1987; Yokouchi et al., 1988). Il semble que la présence d'isoprène dans l'eau soit également liée à une activité biologique, mais un tel cycle de production, transport et destruction de l'isoprène en relation avec l'activité biologique marine est encore mal compris. Nos résultats ne nous permettent actuellement que de

caractériser ce cycle par les observations suivantes :

- Les profils verticaux méditerranéens montrent une corrélation entre fluorescence (paramètre directement lié à la teneur en chlorophylle, et donc au phytoplancton) et isoprène. En effet, ces deux éléments présentent un maximum de concentration marqué à une profondeur donnée. La profondeur du maximum d'isoprène (~ 40 m) est cependant légèrement inférieure à celle du maximum de fluorescence (~ 60 m), ce qui implique l'intervention d'autres phénomènes physiques, chimiques ou biologiques pour expliquer la source d'isoprène. Un processus de production par dégradation d'un précurseur organique est très probable.

- Aucune variation d'isoprène n'est observée entre les profils de jour et de nuit, ou lors du cycle de 36 heures à 15 m et en surface; l'isoprène aurait donc une durée de vie de plusieurs jours dans l'eau. Toutefois, les échantillons du cycle de 36 heures n'ont pas été prélevés à la profondeur du maximum d'isoprène où une variation diurne pourrait être plus marquée.

Ainsi, l'isoprène pourrait être produit biochimiquement dans la zone euphotique, les teneurs plus faibles en surface étant expliquées par une dégradation photochimique. La durée de vie de l'isoprène dans l'eau serait assez longue pour que l'hydrocarbure atteigne la surface avec une teneur suffisante pour que l'eau soit sursaturée par rapport à l'atmosphère.

## V. L'ISOPRENE DANS L'ATMOSPHERE MARINE.

L'isoprène est un des NMHC émis en majorité par les végétaux. L'émission d'isoprène est estimée entre  $3,5 \cdot 10^{14}$  g-C/a (Zimmerman et al., 1978) et  $4 \cdot 10^{14}$  g-C/a (Lamb et al., 1987; Rasmussen et Khalil, 1988). La production des autres NMHC semble beaucoup plus faible avec par exemple une estimation de la production annuelle de propane de  $63 \cdot 10^9$  g de carbone (Bonsang et Lambert, 1985). Malgré une source largement prédominante, la teneur atmosphérique en isoprène n'excède pas 10 ppbv en forêt équatoriale (Rasmussen



et Khalil, 1988; Zimmerman et al., 1988; Bonsang et al., 1988), et décroît rapidement vers des teneurs de l'ordre de la dizaine de pptv dès qu'on s'éloigne des zones d'émission. La concentration en isoprène est donc relativement faible comparée aux concentrations des autres NMHC de deux à six atomes de carbone, avec notamment des teneurs en éthane de 300 à 450 pptv en Antarctique (Rudolph et al., 1989), région éloignée de toute source d'hydrocarbures hormis la source marine.

Les faibles teneurs de l'isoprène troposphérique s'expliquent par une oxydation rapide de ce composé par l'ozone et les radicaux OH et NO<sub>3</sub>. Les constantes cinétiques de ces trois types d'oxydation sont respectivement de  $120 \cdot 10^{-18}$ ,  $102 \cdot 10^{-12}$  et  $320 \cdot 10^{-15}$  molécules<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Atkinson et al., 1984; Atkinson, 1986; Davenport et Singh, 1987).

En conséquence, le temps de résidence de l'isoprène dans la troposphère est d'environ deux heures pour une teneur en OH de  $10^6$  radicaux par cm<sup>3</sup>.

Des mesures de l'isoprène troposphérique sur l'atoll de Hao en mai et juin 1987 (Kanakidou, 1988) ne dépassent pas une concentration de 36 pptv (Tableau I.2). D'après la constante de Henry pour l'isoprène dans l'eau (3,1 mol/mol d'après McKay et Shiu, 1981), l'équilibre eau-air de l'isoprène correspondrait à une teneur atmosphérique de  $10^2$  à  $10^3$  pptv. L'eau de surface est donc sursaturée en isoprène de 1 à 3 ordres de grandeur. Ces observations mettent en évidence l'existence d'un flux d'isoprène de la surface océanique vers l'atmosphère.

Date	Heure locale	Altitude (m)	Isoprène (pptv)
31 mai 1987	14h50	0	36
	14h30	100	< 2
	12h00	400	10
	12h00	1000	< 2
10 juin 1987	18h20	0	< 2
	17h44	500	4
11 juin 1987	06h55	0	< 2
	10h00	375	15
	10h00	1595	6

Tableau I.2 : concentration en isoprène (pptv) dans l'atmosphère marine au dessus de l'atoll de Hao. (Extrait de Bonsang et al., 1992).

Le flux marin d'éthylène est d'environ 15 Tg-C/a (Bonsang et al., 1988). Pour une concentration de l'eau de surface en éthylène et en isoprène respectivement de 15 et 0,5 ppbv, on obtient, compte tenu du rapport du nombre d'atome de carbone entre chaque molécule, un flux d'isoprène de 1,25 Tg-C/a de l'océan vers l'atmosphère.

## VI. CONCLUSION.

Des mesures de NMHC dissous dans l'eau de la Méditerranée et de l'océan pacifique sud entre 0 et 100 à 1500 m de profondeur indiquent un profil vertical d'isoprène caractéristique fortement corrélé au profil de fluorescence obtenu simultanément, et ce quelle que soit la période de prélèvement (automne ou printemps). La fluorescence étant représentative de la teneur en phytoplancton, il existerait une production d'isoprène liée à l'activité biologique marine vers 40 m de profondeur. En surface, la quantité d'isoprène, bien que plus faible qu'à 40 m, reste suffisante pour que l'eau soit sursaturée par rapport à l'atmosphère. L'océan constituerait donc une source en isoprène avec un flux d'environ 1,2 Tg-C/a. Cette valeur de flux n'est qu'indicative; en effet, nous disposons à l'heure actuelle de trop peu de mesures pour pouvoir généraliser cette valeur à l'ensemble des océans.

Des études antérieures ont montré que l'océan produit entre 51 et 60 Tg de carbone par an sous forme de NMHC de deux à six atomes de carbone, les alcènes (principalement l'éthylène et le propylène) étant les NMHC émis en majorité par l'océan (Kanakidou, 1988).

Le flux d'isoprène est faible par rapport au flux total hydrocarbures  $C_2-C_6$ , mais d'après le tableau I.3, il est comparable au flux de certains alcanes ( $isoC_4H_{10}$ ,  $isoC_5H_{12}$ ) et au flux en acétylène.

A cause de sa grande réactivité dans l'air, l'isoprène présente des teneurs faibles au dessus de l'océan ouvert. Les variations rapides et fortes d'isoprène au dessus de l'atoll de Hao indiquent des changements rapides des échanges gazeux air/mer ou des transports atmosphériques.

Composé	Flux (Tg-C/a)
$C_2H_2$	1,2
$C_2H_6$	3,3
$C_3H_8$	3
isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,9
isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,7
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3,4
nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2,3
$C_2H_4$	14,6
$C_3H_6$	11,3
trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,6
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,8
isoC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6,8
cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,6
1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	3,5
1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,7

**Tableau I.3** : flux globaux océaniques en teragramme de carbone par an.  
(Extrait de Kanakidou, 1988).

Ainsi, bien que relativement faible, le flux océanique d'isoprène pourrait jouer un rôle important dans la chimie de la basse couche marine atmosphérique. En effet, l'isoprène détecté au dessus de l'océan ouvert ne pouvant provenir que d'une source marine, il pourrait constituer un bon traceur des échanges océan-atmosphère.



## INTRODUCTION DES CHAPITRES II ET III

Les chapitres II et III traitent de mesures effectuées sur la glace. En terme d'introduction nous expliquons pourquoi la glace constitue des archives de la composition de l'air et quelles sont les méthodes d'extraction généralement utilisées.

## **I. LA GLACE : STOCKAGE NATUREL D'ECHANTILLONS D'AIR DE PLUSIEURS MILLIERS D'ANNEES.**

La glace des calottes polaires constitue l'une des plus grandes sources d'informations sur les conditions atmosphériques passées. En effet, toutes les retombées de l'atmosphère, qu'elles soient sous forme d'espèces chimiques d'origine terrestre ou marine, de particules volcaniques ou cosmiques, de matériel biologique, ou encore d'isotopes produits par les radiations cosmiques, s'accumulent avec la neige à la surface des calottes.

Par tassement des couches de neige déposées chaque année sur les calottes polaires, l'air présent dans les névés est piégé dans des cavités se refermant progressivement au fur et à mesure que la densité augmente. A une certaine profondeur qui dépend principalement du taux d'accumulation de neige moyen annuel, la transition névé-glace est atteinte, les bulles d'air sont complètement isolées de l'atmosphère : c'est le "close-off".

L'analyse de ces échantillons d'air occlus naturellement dans la glace peut donc nous informer sur les teneurs passées de certains gaz trace. Des mesures ont déjà été réalisées pour le CO<sub>2</sub> (Neftel et al., 1982, 1985; Raynaud et al., 1982; Barnola et al., 1983, 1987), et pour le méthane (Robbins et al., 1973; Stauffer et al., 1985; Raynaud et al., 1988; Chappellaz et al., 1990).

Afin d'élaborer des profils de concentration en fonction des temps passés, il a fallu déterminer l'âge du gaz emprisonné dans la glace analysée, et dater la carotte de glace.

L'âge du gaz piégé est différent de l'âge de la glace environnante puisque les cavités contenant l'air sont isolées de l'atmosphère bien après le dépôt de neige. La différence d'âge entre glace et air varie entre environ 100 à 2500 ans. Elle dépend essentiellement du taux d'accumulation moyen annuel, et est calculée en faisant l'hypothèse que l'air est



homogène dans le névé jusqu'au close-off (Schwander et Stauffer, 1984; Barnola et al., 1987), ou en considérant la présence d'échanges gazeux liés à la diffusion dans le névé poreux (Schwander et Stauffer, 1988).

Par ailleurs, les carottes de glace sont datées en utilisant des stratigraphies physiques, chimiques, ou isotopiques, des repères caractéristiques comme les aérosols provenant des éruptions volcaniques, ou encore, pour les glaces plus vieilles, en faisant appel à des modèles de déformation et d'écoulement de la glace (Dansgaard et al., 1982; Lorius et al., 1985).

Actuellement, l'analyse des bulles d'air piégées dans la glace à Vostok (78°28'S, et 106°48'E) nous renseigne sur les teneurs en CO<sub>2</sub> ou en CH<sub>4</sub> sur plus de 160.000 ans, période qui couvre largement le dernier cycle glaciaire-interglaciaire. La richesse des carottes polaires n'est donc plus à démontrer, mais il faut cependant rester prudent; toutes les molécules du gaz piégé dans la glace ne sont pas obligatoirement représentatives de l'atmosphère au moment du close-off. Des phénomènes tels que solubilité du gaz dans l'eau, adsorption des molécules sur l'eau, la neige ou la glace, ou encore diffusion des composés dans la glace peuvent en effet modifier la composition du gaz.

Le premier problème posé par l'analyse des bulles d'air est l'extraction des gaz contenus dans la glace.

## II. L'EXTRACTION DES GAZ OCCLUS DANS LA GLACE.

Il existe plusieurs systèmes reposant sur deux grands principes : l'extraction dite sèche, et l'extraction humide.

### 1. L'extraction humide.

Il s'agit de faire fondre un échantillon de 40 à 400 g de glace initialement sous vide

dans une cellule en verre. La collecte du gaz libéré peut s'effectuer en même temps que la fusion de l'échantillon par l'intermédiaire d'une pompe Toepler qui transfère le contenu en gaz d'un grand volume vers un volume plus petit grâce à un système de va-et-vient de mercure (Stauffer et al., 1985). Pour les échantillons de masse plus faible (40-50 g), l'eau de fusion peut être regelée pour qu'une partie du gaz extrait de la glace soit recueillie par simple détente dans la boucle d'injection de la ligne d'analyse (Raynaud et al., 1988), ou en utilisant une pompe Toepler (Raynaud et al., 1982).

Le regel de l'échantillon est contrôlé par un générateur de froid (frigatron) de puissance réglable, comprenant des cellules thermoélectriques à effet Peltier. Un regel lent de l'échantillon par la base permet d'extraire la quasi totalité des gaz dissous dans l'eau de fusion, et de s'affranchir d'une grande partie de la vapeur d'eau qui peut influencer sur la détection du gaz analysé.

Les avantages de ce système d'extraction sont d'une part sa simplicité d'exécution, d'autre part son rendement puisque près de 100% des gaz piégés dans la glace sont extraits. L'inconvénient majeur est la présence de l'eau qui peut entraîner la production ou la consommation de certains gaz par activité microbiologique, ou encore, interagir avec des impuretés chimiques. Il a notamment été montré (Raynaud et al., 1982) que l'interaction entre particules carbonatées et molécules d'eau peut introduire une contamination en  $\text{CO}_2$ , d'où la mise au point de méthodes d'extraction sèche qui ne modifient pas l'état physique de la glace.

## **2. L'extraction sèche.**

### **2.1. Broyage par aiguilles.**

Un cube de un à deux grammes de glace est transpercé par deux matrices surmontées d'aiguilles qui se rejoignent (Barnola et al., 1983). Avant le broyage, le système est entièrement sous vide. Le gaz extrait passe dans un piège froid avant d'être détecté par



la cellule d'absorption d'un spectromètre à infra rouge.

Ce système est avantageux pour sa rapidité (une seconde de broyage, et analyse immédiatement après), mais il n'est plus utilisable dès que la quantité d'air requise pour l'analyse est plus importante.

## 2.2. Broyage par chocs.

Cette méthode, utilisée au LGGE pour la mesure du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{N}_2\text{O}$ , consiste à broyer un échantillon de glace placé dans une gamelle (petit récipient) en inox d'environ 150 cc avec des billes en acier de diamètre différent. Un broyeur induit des mouvements verticaux très rapides à la gamelle, et les chocs contre la paroi et les billes transforment la glace en poudre. 90 % environ du gaz est ainsi extrait de l'échantillon (Barnola, 1984).

## 2.3. Broyage par couteau.

Deux méthodes existent :

- Un couteau animé d'un mouvement rotatif descend progressivement sur un échantillon fixé dans une chambre d'environ 74 cc remplie d'azote gazeux à 99.999% (Zardini, 1987). La glace est ainsi découpée en petits copeaux de près d' $1 \text{ mm}^3$ . Un fluide pousseur entraîne ensuite les gaz extraits vers le système d'analyse.

- L'échantillon descend sur un couteau qui fraise la glace (Moor et Stauffer, 1984). Le gaz extrait de la glace est recueilli par condensation à  $15^\circ\text{K}$ . Avec ce système, il est possible d'extraire le gaz de 500 g de glace.

Certaines analyses comme celle des NMHC ou du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  nécessitent une grande quantité de gaz. Il est par ailleurs intéressant d'étudier plusieurs composés avec un seul échantillon, d'où l'importance de mettre au point des méthodes pouvant extraire le gaz de près d'un kilogramme de glace.

Au LGGE, l'extraction des gaz ne se fait actuellement que pour des échantillons n'excédant pas 60 g. Un nouveau système d'extraction sèche a donc été élaboré.



## CHAPITRE II

### LE GROS BROYEUR :

étude d'un système d'extraction des gaz occlus dans la glace  
pour mesurer des teneurs passées en NMHC.

## INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que l'océan représente une faible source d'isoprène. La principale source d'isoprène, d'origine végétale, est donc éloignée du continent antarctique. De plus, la durée de vie de l'isoprène troposphérique étant très brève, l'étude de ce composé dans des carottes de glace antarctiques ne nous semble pas envisageable actuellement.

Par contre, l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et le propylène ( $C_3H_6$ ) qui sont les deux NMHC majoritaires dans l'océan (voir IV.1. du chapitre précédent) pourraient éventuellement être détectés dans les carottes de glace polaires. L'analyse de ces deux alcènes dans les bulles d'air emprisonnées dans la glace pourrait donc nous renseigner sur les variations passées de la source marine de NMHC.

Le suivi des transports à longue distance pourrait également être réalisé grâce à l'analyse dans la glace des NMHC à durée de vie troposphérique longue. C'est notamment le cas de l'acétylène dont la durée de vie est de deux mois en moyenne dans la troposphère. Ce composé peut donc être transporté par des masses d'air vers des régions éloignées de sa source, ou même traverser la tropopause (Rudolph et al., 1984).  $C_2H_2$  est principalement émis par les activités humaines (Hov et al., 1991; Rudolph et al., 1992), sa concentration atteignant 0,5 à 3 ppbv dans des zones habitées, alors qu'elle n'est que de 0,05 à 0,1 ppbv au dessus des océans ouverts. De plus, l'océan émet un flux d'acétylène comparable à celui de l'isoprène (Kanakidou, 1989). Cette source pourrait donc engendrer dans la glace une présence d'acétylène correspondant à une sorte de bruit de fond atmosphérique de cette espèce.

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude d'un système pouvant extraire par broyage le gaz emprisonné dans près d'un kilogramme de glace polaire dans le but d'analyser des teneurs en NMHC, et principalement en éthylène, en propylène et en acétylène.

## I. LE GROS BROYEUR.

Il s'agit d'un système permettant le broyage d'approximativement un kilo de glace, le gaz extrait étant recueilli dans une canne creuse par cryopompage à l'hélium liquide.

### 1. Description du montage.

Ce système d'extraction (figure II.1) est constitué de deux parties :

- Un broyeur en chambre froide à  $-20^{\circ}\text{C}$  pour le traitement de la glace sans modification de son état physique.

- Une ligne d'extraction à température ambiante pour la condensation des gaz échantillonnés.

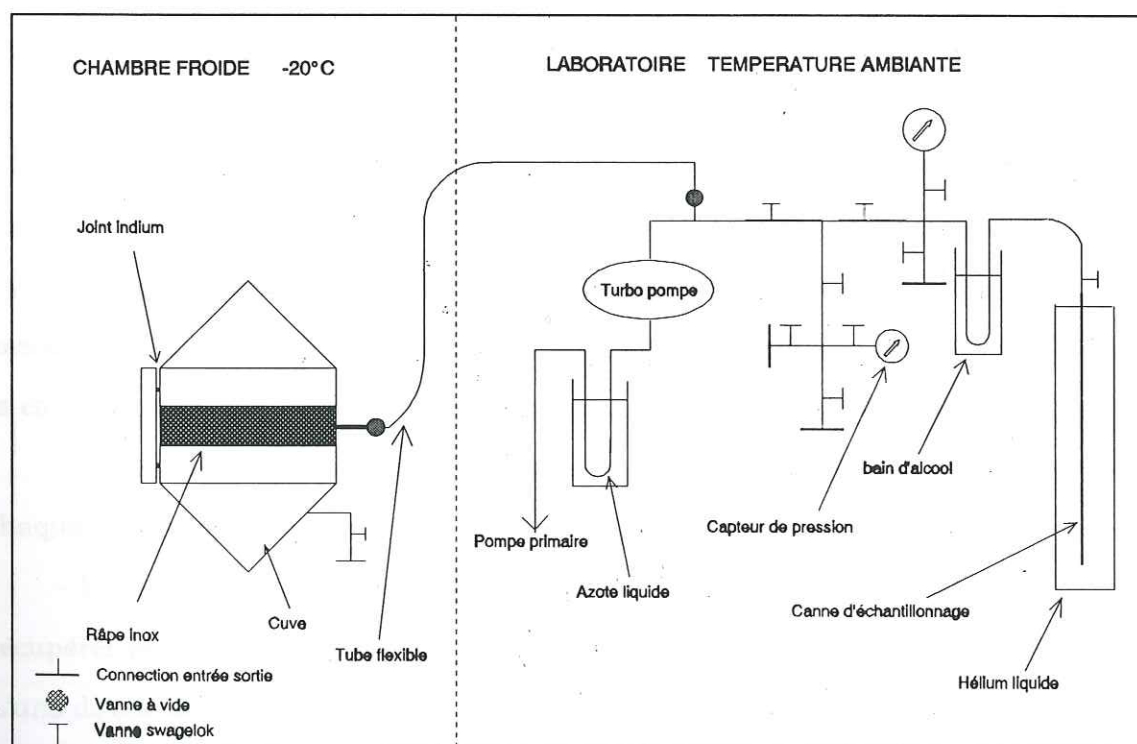


Figure II.1 : schéma de la ligne du gros broyeur.



### 1.1. Le broyeur.

Il est constitué d'une cuve d'environ douze litres munie d'une râpe en acier inoxydable cylindrique de 34 cm de long, et 10 cm de diamètre. La cuve est fermée par un couvercle en acier, et 24 vis permettent une bonne répartition de charge sur le fil d'indium qui assure l'étanchéité du broyeur.

Lors du broyage, la cuve tourne à 670 tours par minute autour d'un axe vertical. Le broyeur est relié au reste du circuit (à température ambiante de l'autre côté de la chambre froide) par un tube flexible à soufflet en acier.

### 1.2. La ligne d'extraction.

De l'autre côté de la chambre froide, la ligne est constituée par :

- Un groupe de pompage, soit une turbo pompe Balzers couplée à une pompe primaire.

- Un piège en verre plongé dans l'azote liquide pour retenir les vapeurs d'huile en amont de la pompe primaire.

- Un piège à vapeur d'eau fixe en acier qui est plongé dans un bain d'alcool à -50°C lors de toute expérience exécutée avec de la glace afin de ne pas cryopomper d'eau dans la canne d'échantillonnage.

- Un cordon chauffant pour éliminer toutes les vapeurs d'eau de la ligne en fin de chaque extraction.

- Plusieurs entrées et sorties pour injecter du gaz directement dans la ligne, ou récupérer les gaz extraits dans différents récipients (canne, ampoule en verre, piège ...). L'une de ces sorties, parée d'un raccord cajan, est connectée à la canne d'échantillonnage (tube 1/4 en acier inoxydable de 78 cm de long, soit un volume total de 12,2 cc) qui est ensuite plongée dans de l'hélium liquide (-265°C) pour le cryopompage du gaz extrait de la glace.

## 2. Capacités du montage.

### 2.1. Rendement du broyage.

Afin de déterminer le rendement du broyage, F. Candaudap a réalisé plusieurs expériences au cours desquelles il introduit divers échantillons de glace sans bulle dans la cuve du gros broyeur.

La glace sans bulle est une glace fabriquée artificiellement au laboratoire dans une chambre froide à environ 4°C. Un cylindre de même diamètre que les échantillons de glace naturelle est rempli d'eau ultra pure. Ce cylindre est constitué d'une base métallique qui, au contact d'un frigatron puissant, permet de geler l'eau par la base. Tout au long de cette solidification, l'eau restant à l'état liquide est animée d'une agitation lente. On obtient alors une glace parfaitement transparente dans laquelle on ne discerne aucune bulle.

Le pourcentage de glace broyée au temps  $t$  ( $\%M_t$ ) correspond au rapport suivant :

$$\%M_t = \frac{M_i - M_t}{M_i}$$

avec  $M_i$  la masse de glace introduite initialement dans la cuve (bloc de forme cylindrique), et  $M_t$  la masse de glace non broyée au temps  $t$  (deux à trois petits blocs de forme ovoïde).

La courbe représentant le pourcentage de glace broyée en fonction du temps a toujours la même allure caractéristique. Une des courbes obtenues est donnée en figure II.2.

La forme logarithmique de la courbe montre que près de 90 % de la glace introduite dans la cuve est réellement broyée au bout de 30 mn, et qu'il faudrait beaucoup plus de temps pour broyer davantage de glace. Toutefois, avec la glace naturelle, plus fragile, le broyage est plus rapide, le broyage lors de tous les essais ne durera donc que 15 à 20 mn.

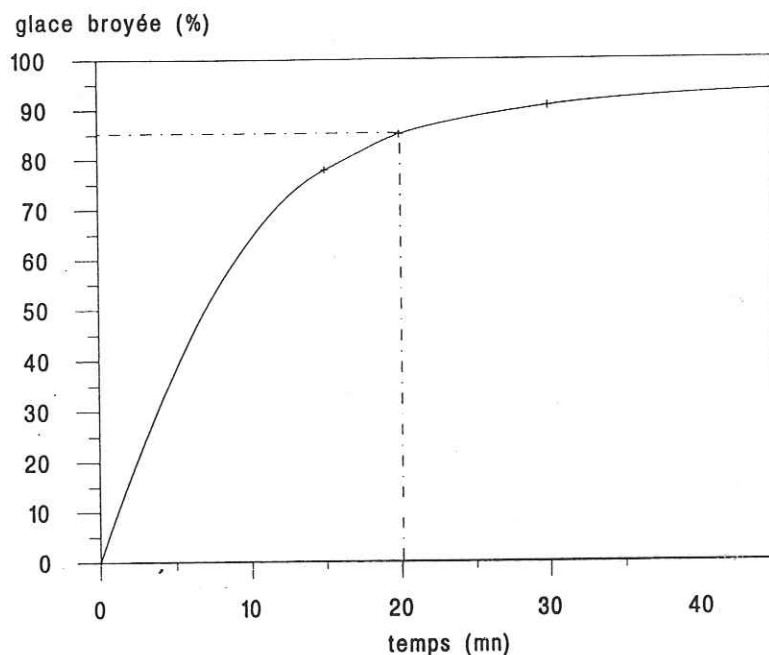


Figure II.2 : pourcentage de glace broyée en fonction du temps pour une masse initiale de 925 g de glace sans bulle.

## 2.2. Temps de cryopompage.

Des tests spécifiques ont été réalisés afin de déterminer la durée optimale de cryopompage : après introduction d'un certain volume de gaz étalon (mesuré par la pression initiale  $P_{t_0}$ ) dans la ligne du gros broyeur (cuve isolée de la ligne), la canne d'échantillonnage est ouverte au temps  $t_0$ , et la diminution de la pression dans la ligne indique le cryopompage progressif du gaz. Au bout d'un temps  $t$ , on mesure la pression  $P_t$  dans la ligne. Le pourcentage de gaz cryopompé au temps  $t$  est le rapport  $P_t/P_{t_0}$ . Ce pourcentage est donné en fonction du temps dans la figure II.3. La forme de la courbe obtenue est également logarithmique, et elle indique qu'au delà de 30 mn, le cryopompage des 5 % de gaz restant dans le circuit est extrêmement lent. Une trop longue attente pourrait introduire une petite contamination liée à d'éventuelles microfuites dans le circuit. Le cryopompage sera donc de 30 mn pour l'ensemble des expériences réalisées sans



glace.

Par ailleurs, le temps de cryopompage nécessaire pour obtenir 95 % du gaz introduit a été sensiblement amélioré en utilisant une canne plus longue (1m) et de diamètre plus grand (8mm). Cette canne de volume plus important (54,4 cc) est particulièrement adaptée à la mesure des NMHC qui requiert une grande quantité de gaz.

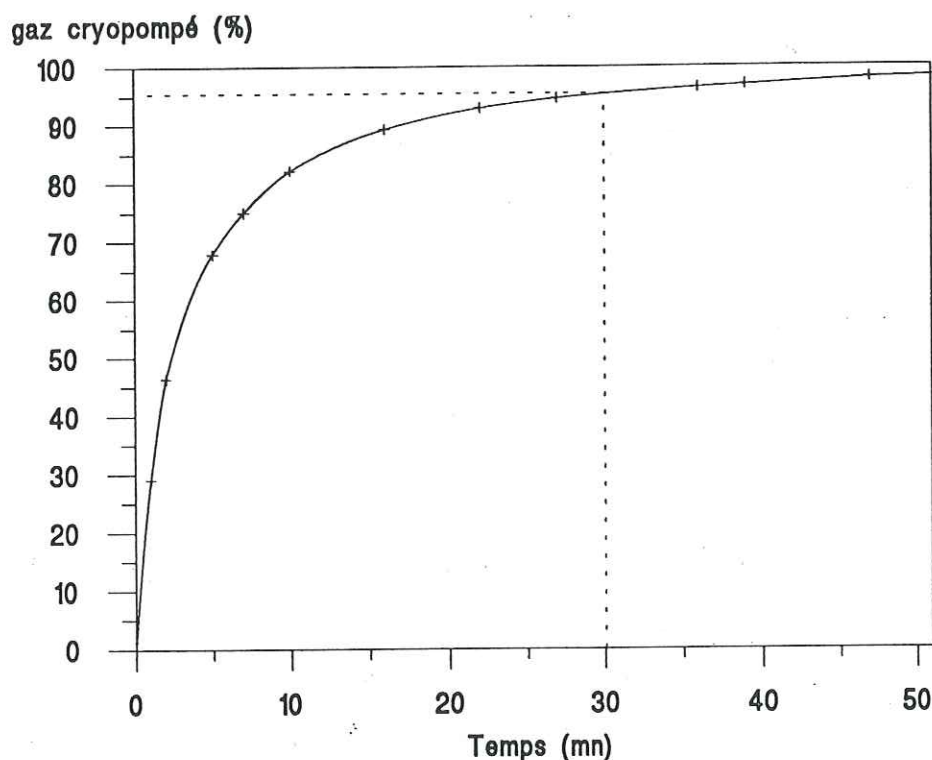


Figure II.3 : pourcentage de gaz cryopompé en fonction du temps.

Temps de broyage et de cryopompage étant ainsi optimisés, il a été possible d'étudier le pourcentage de contamination en  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et NMHC lié à l'ensemble du système d'extraction.

## II. TESTS EN METHANE ET EN DIOXYDE DE CARBONE.

Ces deux gaz sont mesurés au laboratoire depuis plusieurs années. Les méthodes d'analyse sont déjà au point, et parfaitement rodées en utilisant des échantillons

d'approximativement 40g de glace et les systèmes d'extraction décrits plus haut.

Les tests au cours desquels  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  sont analysés à partir des gaz extraits de la glace par le gros broyeur n'ont pas pour but de mesurer des teneurs en méthane ou en dioxyde de carbone, mais d'étudier les possibilités et les limites du nouveau système d'extraction. Nous avons préféré effectuer les premiers tests en analysant  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  plutôt que les NMHC pour deux raisons :

- la mesure du méthane et du dioxyde de carbone est beaucoup plus rapide (~5mn) que celle des NMHC (~ 1h).
- ne disposant pas au LGGE de l'appareillage indispensable pour la mesure des NMHC, il faut transporter l'échantillon gazeux préparé au LGGE dans le laboratoire de l'équipe de B. Bonsang au CFR à Saclay. Une telle démarche requiert donc beaucoup de temps, et induit une incertitude quant à l'influence de ce facteur temps sur l'échantillon.

## 1. Protocole expérimental.

Méthane et dioxyde de carbone sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec montage en série d'un détecteur à conduction thermique (TCD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) en sortie de colonne pour détecter respectivement  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  (ligne mise au point par J.M. Barnola et J. Chappellaz).

Le gaz à mesurer est échantillonné dans des cannes en acier inoxydable, mais quelques tests ont également été réalisés avec une canne en céramique.

Trois sortes de tests ont été réalisés :

- Des blancs pour lesquels ni gaz ni glace n'a été utilisé, mais broyage et cryopompage ont fonctionné respectivement 15 à 20 mn, et 30 mn, temps requis par les manipulations de glace naturelle.

- Des "tests gaz étalon" où un volume connu de gaz de concentration bien définie est introduit dans le montage au niveau de la cuve en chambre froide. Le gaz est ensuite cryopompé 30 mn après 15 à 20 mn de broyage.

- Des "tests glace sans bulle" où une masse connue de glace sans bulle est introduite

dans la cuve du broyeur qui est mise sous vide avant l'injection du gaz étalon. On se rapproche ainsi au mieux des conditions réelles, la fabrication de glace avec des bulles d'air de composition connue étant actuellement impossible vu le temps que met la neige pour se transformer en glace dans un environnement naturel.

## 2. Résultats des tests.

### 2.1. Blancs.

Les premiers blancs effectués ont mis en évidence une forte contamination introduite par une partie de la ligne d'extraction : une fois le circuit sous vide, broyage et cryopompage en statique conduisent, après analyse, à la détection de méthane dans la canne d'échantillonnage. Ce méthane est produit par le soufflet dont les parois dégazent par suite des mouvements dus au broyage.

Tous les essais suivants ont donc été réalisés en isolant la cuve pendant le broyage, et en pompant simultanément sur tout le reste du montage, y compris sur le soufflet. Avec cette nouvelle procédure expérimentale nous ne détectons plus de méthane lors des tests préliminaires.

### 2.2. Tests gaz étalon.

Environ 53 cc de gaz étalon à 1,2 ppmv en  $\text{CH}_4$ , et 259 ppmv en  $\text{CO}_2$  sont directement injectés dans la cuve. Après 15 mn de broyage, et 30 mn de cryopompage, le gaz échantillonné dans la canne est analysé.

Les résultats obtenus (tableau II.1) montrent que la concentration en  $\text{CO}_2$  correspond à la concentration initiale  $\pm 2,5 \%$ , ce pourcentage pouvant être en partie lié à l'erreur expérimentale de mesure du  $\text{CO}_2$  (précision de 2 % dans la glace).

Pour le méthane, la concentration obtenue est en général plus importante que la teneur initiale, et ce avec un pourcentage positif ou nul pouvant même atteindre 7,8%. L'excès de  $\text{CH}_4$  peut être lié à un dégazage des parois de la cuve, à un temps de pompage



N° expérience	1	2	3	4	5	6	7
CH <sub>4</sub> initial (ppmv)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
CH <sub>4</sub> final (ppmv)	1,26	1,2	1,25	1,25	1,27	1,29	1,2
Pourcentage de contamination	4,5	0	4,2	4,2	5,4	7,8	0
CO <sub>2</sub> initial (ppmv)	259	259	259	259	259	259	259
CO <sub>2</sub> final (ppmv)	283	259	263	262	261	264	257
Pourcentage de contamination	9	0	1,5	1,2	0,93	2	-0,6
Volume d'étalon (cc)	15	31	53	53	53,8	53,5	53,8
Pourcentage de gaz cryopompé	99,5	87,8	87,6	89,8	90	89	89,2

N° expérience	8	9	10	11	12	13	14
CH <sub>4</sub> initial (ppmv)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
CH <sub>4</sub> final (ppmv)	1,23	1,24	1,26	1,23	1,28	1,24	1,22
Pourcentage de contamination	2,8	3,3	4,6	2,5	7,5	3,6	1,7
CO <sub>2</sub> initial (ppmv)	259	259	259	259	259	259	259
CO <sub>2</sub> final (ppmv)	256	263,6	255	266	265	261	260
Pourcentage de contamination	-1,16	1,8	-1,65	2,5	2,1	0,8	0,4
Volume d'étalon (cc)	319	53,8	112,5	60,6	60,6	49,6	49,1
Pourcentage de gaz cryopompé	80	94	91,1	89,5	90,6	91	86

Tableau II.1 : test gaz étalon : concentrations en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> dans la canne après injection de gaz étalon.

insuffisant sur le soufflet après broyage, ou encore à un problème de fractionnement induit par le cryopompage. Il est possible d'atténuer l'effet des deux derniers points en augmentant considérablement les durées de pompage et cryopompage, mais ceci introduirait peut être d'autres perturbations.

En ce qui concerne la cuve, la seule solution serait de remplacer l'inox par un autre matériau ( L'utilisation de céramique est à l'étude ).

Il est à noter par ailleurs que les résultats sont similaires lorsqu'on procède à plusieurs injections de gaz étalon dans la cuve du broyeur pour un seul échantillon analysé (extractions 8 et 10 du tableau II.1), ou lorsqu'on utilise une canne d'échantillonnage en céramique (extractions 13 et 14 du tableau II.1).

### 2.3. Tests glace sans bulle.

Nature de la canne	inox	céramique
CH <sub>4</sub> initial (ppmv)	1,2	1,2
CH <sub>4</sub> final (ppmv)	3,5	2,3
Contamination (%)	<u>187</u>	<u>92</u>
CO <sub>2</sub> initial (ppmv)	259	259
CO <sub>2</sub> final (ppmv)	283	293
Contamination (%)	<u>9</u>	<u>13</u>
Volume d'étalon (cc)	57,8	57,5
Masse de glace (g)	756	667

**Tableau II.2 : test glace sans bulle** :concentrations en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dans la canne après injection de gaz étalon dans la cuve contenant la glace synthétisée.

La présence de la glace entraîne une grande quantité de vapeur d'eau dans la ligne d'extraction. Pour s'en affranchir, un piège à eau est maintenu dans un bain d'alcool à -50 °C. Au bout de 13 mn de cryopompage, la pression reste constante dans le circuit (pression de vapeur d'eau saturante); le cryopompage est donc stoppé. Les résultats obtenus (tableau II.2) montrent une énorme contamination en méthane (la concentration a pratiquement triplé), et une augmentation de 9 % de la teneur en CO<sub>2</sub>.

La contamination en méthane peut s'expliquer par le dégazage de la râpe en inox à chaque fois que la glace en percute les parois. Il semble donc que l'utilisation de ce système d'extraction pour l'étude du méthane nécessiterait une modification de la structure ou du matériau de la cuve.

Le résultat observé avec la canne en céramique semble meilleur, toutefois, comme pour le CO<sub>2</sub>, trop peu de tests ont été effectués pour permettre de conclure.

### III. TESTS EN NMHC.

#### 1. Protocole expérimental.

Les hydrocarbures légers non méthaniques sont analysés au Centre des Faibles Radioactivités à Saclay. La méthode analytique utilisée est celle décrite dans le chapitre I, sauf en ce qui concerne le stockage des échantillons où les cylindres sont remplacés par les cannes.

Les cannes d'échantillonnage sont d'un volume plus grand que celles utilisées pour CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (respectivement 54,4 et 12,2 cc), le volume de gaz utile à la mesure étant lui même plus important.

Pour l'analyse des carottes de glace, il faudra broyer plusieurs échantillons d'environ 800 g afin d'obtenir une quantité de gaz suffisante. Par souci de simplification, les tests préliminaires présentés ici ont été réalisés en injectant directement un volume de gaz



étalon suffisant pour quantifier les NMHC piégés dans la canne d'échantillonnage.

Le gaz étalon utilisé pour les différents tests a été synthétisé en laboratoire à partir d'un volume de mélange  $N_2-O_2-CO_2$  pour trois volumes d'azote à 99.999 %. Le but de cette dilution dans l'azote est de constituer un étalon dont les teneurs en certains hydrocarbures légers (acétylène, éthylène, éthane, propylène et propane) se rapprochent le plus possible des valeurs observées dans l'atmosphère antarctique entre 1982 et 1985 (Rudolph et al., 1989). Le tableau II.3 montre la différence entre les concentrations de ces cinq NMHC dans l'étalon synthétisé au laboratoire, et les teneurs observées par Rudolph et al. en Antarctique. Les teneurs en  $C_2H_2$  et en  $C_3H_8$  sont volontairement plus importantes dans l'étalon que dans l'atmosphère antarctique. En effet, pour pouvoir mesurer des concentrations de l'ordre de la dizaine de pptv, il faut approximativement 1 litre de gaz échantillon. Des concentrations plus élevées permettent de n'utiliser qu'un tiers de litre de gaz échantillon.

L'étalon synthétisé par dilution est stocké dans un cylindre de six litres en acier inoxydable. Le contenu de ce cylindre est analysé par rapport au standard "Mathesson" avant chaque série de mesure au CFR afin de s'affranchir d'une éventuelle variation temporelle de la composition gazeuse dans le cylindre.

Espèces (pptv)	Rudolph et al.	Cylindre étalon
$C_2H_2$	7 à 27	130 à 165
$C_2H_4$	200 à 900	366 à 499
$C_2H_6$	280 à 450	394 à 614
$C_3H_6$	80 à 480	197 à 234
$C_3H_8$	40 à 90	180 à 326

**Tableau II.3 :** comparaison entre les concentrations de Rudolph et al. (1989) en Antarctique (variables suivant la saison) et les concentrations de l'étalon synthétisé au LGGE (redéterminées au CFR après chaque analyse d'échantillons préparés au LGGE).

Espèces	Analyses du 26/02/91			Analyses du 27/03/91			Analyses du 22/04/91			Analyses du 27/06/91				
	C in	C fin	%	C in	C fin	%	C in	C fin	%	C in	C fin	C in	C fin	%
C2H6	394	1610	309	447	711	59	452	686	52	614	4170	579	737	20
C2H4	446	3149	606	454	1390	206	366	1646	350	499	2518	405	1220	144
C2H2	165	126	-24	147	145	-1	137	94	-31	130	543	318	156	20
C3H8	180	716	298	175	391	123	198	374	89	326	1429	338	284	-13
C3H6	197	1432	627	207	771	272	220	956	335	234	1062	357	869	271
i C4H10	57	113	98	54	68	26	53	48	-9	68	138	103	60	-12
n C4H10	149	430	186	127	236	86	132	201	52	220	500	127	184	-16
t-2-C4H8	24	46	92	19	48	153	21	56	166	23	69	200	65	183
n C4H8	38	619	1529	52	325	525	55	416	656	58	326	462	264	355
i C4H8	74	1533	1972	69	914	1225	71	1126	1486	131	614	369	1222	833
c-2-C4H8		39		16	40	150	16	47	194	18	54	200	51	183
i C5H12	102	113	11	79	83	5	63	57	-10	74	151	104	69	-7
1 C5H10		232					11	202	1736					
250 cc d'étalon quatre injections avec broyage				330 cc d'étalon une injection sans broyage			340 cc d'étalon une injection avec broyage sous hélium			340 cc d'étalon une injection 425 g de glace sans bulle broyée			340 cc d'étalon une injection broyage	

Tableau II.4 : tests NMHC : concentrations en NMHC obtenues avec ou sans glace sans bulle.



## 2. Tests.

Environ 1/3 de litre de gaz étalon est introduit dans la cuve.

Pour le premier test, cette injection a été réalisée en quatre temps, avec à chaque fois broyage et cryopompage dans une même canne afin de simuler au mieux la manipulation qu'il faudrait effectuer avec des échantillons naturels.

Lors du troisième test, la cuve a été remplie d'hélium N55 purifié (le procédé de purification est décrit au chapitre I) jusqu'à obtention d'une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (803 mmHg), afin de limiter la contamination liée au dégazage de la cuve. Cependant, cette méthode introduit d'autres problèmes : d'une part il n'a pas été possible de vérifier sur place la pureté de l'hélium, et d'autre part, la présence d'hélium gazeux qui n'est pas cryopompé comme les autres gaz dans l'hélium liquide, empêche un bon contrôle du gaz à recueillir dans la ligne d'extraction.

Par ailleurs, les échantillonnages ont été réalisés avec ou sans broyage, et un essai avec de la glace sans bulle a également été effectué avec le gaz étalon.

## 3. Résultats.

Les résultats sont inscrits dans le tableau II.4;  $C_{in}$  représente la concentration du gaz étalon utilisé en début de test, et analysé à Saclay en même temps que l'air recueilli par cryopompage en fin de manipulation à Grenoble. % est le pourcentage de contamination, soit  $(C_{fin} - C_{in})/C_{in}$ .

Ces résultats montrent des différences suivant les NMHC considérés, mais de façon générale, les concentrations ont au moins doublé!!.

Il est à noter que les butènes ( $1-C_4H_8$  et  $iC_4H_8$ ) sont dans tous les cas les composés les plus contaminés (multiplication des teneurs initiales par dix...).

Etant donné les chiffres obtenus avec les tests de gaz étalon, il semble possible d'utiliser le montage pour l'analyse de l'acétylène ( $C_2H_2$ ), de l'isopentane ( $iC_5H_{12}$ ) et éventuellement de l'isobutane ( $iC_4H_{10}$ ). Pour les deux premiers composés, les teneurs



finales correspondent aux teneurs initiales  $\pm 31\%$  et  $\pm 11\%$  respectivement, ces pourcentages étant assez proches des erreurs dues à l'appareillage de mesure (précision de 10 à 20 %).

Le test avec glace sans bulle (figure II.4) montre toutefois une forte contamination en acétylène et en isopentane liée au broyage de la glace (concentrations multipliées respectivement par 4 et par 2).

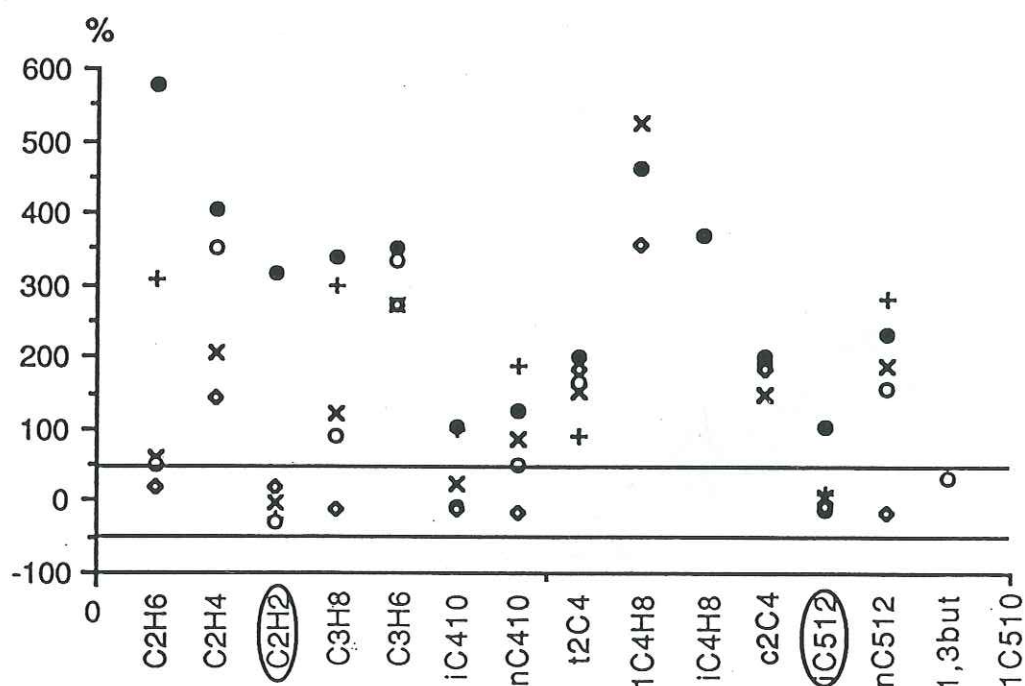


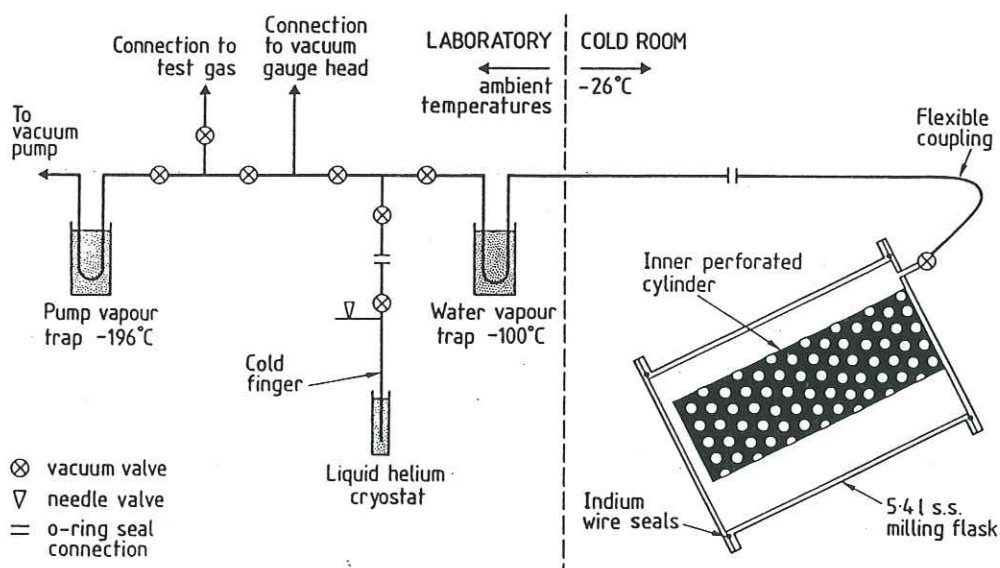
Figure II.4 : comparaison entre les pourcentages d'erreur obtenus pour différents NMHC lors d'essais avec glace (cercles noirs), ou sans glace (autres symboles).

D'autres essais avec de la glace sans bulle sont indispensables pour conclure, mais pour l'instant l'unique test avec glace montre que l'utilisation du système d'extraction semble bien difficile pour l'analyse de l'acétylène ou de l'isopentane sans modification. Tout comme pour le méthane, la contamination proviendrait du dégazage de l'inox lorsque la glace le percute.

Devant de tels résultats, et dans la mesure où au moins cinq broyages étaient nécessaires à la création d'un échantillon, les tests n'ont pas été poursuivis.

#### IV. COMPARAISON AVEC UN BROEUR DE FONCTIONNEMENT ANALOGUE.

Un système analogue (figure II.5) a été mis au point en Australie (Etheridge et al., 1988).



**Figure II.5** : schéma du broyeur et de la ligne d'extraction australiens (extrait de Etheridge et al., 1988).

Une comparaison entre les deux systèmes est donnée dans le tableau II.5. Ce tableau contient :

- un récapitulatif des principaux paramètres des deux montages : le volume de la cuve dans laquelle sont broyées les carottes de glace, le temps de broyage de ces carottes, la durée du cryopompage des gaz extraits et le volume de la canne où sont recueillis les gaz échantillonnés.
- les principaux résultats obtenus pour des mesures en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{CO}_2$ . Des gaz de concentration  $C_i$  en méthane (ou en dioxyde de carbone) sont introduits dans la cuve avec

ou sans glace (les résultats de Etheridge et al; sont donnés pour tous les tests; pour nos propres résultats, la première colonne concerne les "tests gaz étalon" décrits en II.4.1 alors que la seconde colonne regroupe les résultats de l'ensemble des tests). Soit  $C_f$  la concentration en méthane (ou en monoxyde de carbone) du gaz recueilli dans la canne d'échantillonnage après les temps de cryopompage et de broyage pré-définis, l'accroissement moyen correspond à la moyenne des  $(C_f - C_i)$  sur le nombre de tests considérés.

	Etheridge et al.		LGGE			
Temps de broyage (mn)	4		15			
Temps de cryopompage (mn)	4		30			
Volume de la cuve (l)	5,4		12			
Volume de la canne (cc)	11		12,2 ou 54,4			
Gaz analysés	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Accroissement moyen	26	-0,5	44,3	3,6	248	6,8
Nombre de tests	16	17	14	14	16	16
			Tests étalon uniquement		Tous les tests	

**Tableau II.5** : comparaison entre deux systèmes d'extraction basés sur le même principe de fonctionnement; l'accroissement moyen est exprimé en ppmv pour CO<sub>2</sub> et en ppbv pour CH<sub>4</sub>.

Les gaz étudiés semblent beaucoup moins perturbés avec l'utilisation du système australien, ce qui est probablement lié à la différence de volume mort entre les deux montages permettant un cryopompage beaucoup plus rapide au laboratoire australien.

Par ailleurs, tous les éléments de cette ligne de broyage en contact direct avec la glace



ou le gaz extrait sont en acier inoxydable électropolis, et le flexible reliant la cuve au reste du circuit est surtout constitué de téflon.

De plus, l'air des échantillons australiens recueilli dans une canne de 11 cc est homogénéisé par des billes en acier, la canne étant renversée toutes les deux secondes pendant 24 heures. Les tests réalisés au LGGE montrent qu'au delà de deux heures, les résultats ne dépendent plus du temps écoulé entre cryopompage et analyse. La différence observée entre les deux laboratoires pour les contaminations en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  ne paraît donc pas provenir d'une inhomogénéité de l'air dans la canne.

D'autre part, les processus d'absorption et de désorption des matériaux du système d'extraction qui peuvent modifier les concentrations en  $\text{CO}_2$  ou autres gaz sont fortement dépendants de la température. En minimisant la température de l'échantillon et du broyeur, ces effets sont réduits. La différence de température entre les chambres froides ( $-26^\circ\text{C}$  en Australie, et  $-20^\circ\text{C}$  au LGGE) pourrait donc en partie expliquer l'importance de la contamination observée au LGGE.

## V. CONCLUSIONS.

De façon générale, on observe une forte contamination pour les différents éléments étudiés. Afin d'en déterminer les causes exactes, d'autres tests sont indispensables.

### Autres essais à envisager :

- Tests en diminuant la température de la chambre froide.
- Tests en diminuant les temps de broyage et cryopompage quitte à accroître la perte de gaz piégé dans la glace (dans leur méthode d'extraction, Etheridge et al. ne broient que 80% de la glace).
- Tests en ayant préalablement refroidi l'échantillon de glace à  $-80^\circ\text{C}$  afin de réduire la pression de vapeur d'eau (Etheridge et al.).
- Nouveaux tests avec glace sans bulle pour les NMHC.

De tels tests montreront peut être qu'il est possible d'analyser l'acétylène, l'isopentane

ou même d'autres éléments, en réalisant quelques modifications sur le gros broyeur.

Modifications à envisager sur le gros broyeur:

- Remplacer l'acier inoxydable par un autre matériau, céramique par exemple, ou électropolir toutes les parties en acier qui sont directement en contact avec le gaz extrait ou la glace.
- Réduire les volumes morts; une cuve de 5 l serait beaucoup plus fonctionnelle que la cuve de 12 l utilisée actuellement.
- Utiliser une matière absorbant les chocs de la glace contre les extrémités de la râpe.
- Substituer au soufflet un autre élément flexible, mais ne dégazant pas.
- Diminuer la température de la chambre froide.

De plus, la fabrication d'un piège à vapeurs d'eau permettant une élimination directe de l'eau, et donc un gain de temps (par chauffage, il faut environ dix heures pour supprimer toute trace de vapeur d'eau dans le circuit) est à l'étude, tout comme l'utilisation de joints plus performants entre la canne d'échantillonnage et l'extrémité de la ligne.

Toutefois, cette méthode d'extraction ne paraît pas adaptée au dosage des NMHC; en effet, même sans contamination, le broyage de plusieurs blocs de glace représente un travail colossal, et une dizaine de jours pour obtenir un unique échantillon.

Une méthode de fusion puis de dégazage de l'échantillon sous courant d'hélium ultrapur semble possible, et permettrait d'obtenir un échantillon gazeux à partir d'un seul bloc de glace, et ce beaucoup plus rapidement qu'avec un système de broyage. Pour des raisons strictement matérielles, de tels essais n'ont pas encore vu le jour au LGGE.

### CHAPITRE III

LE CO DANS LA GLACE :  
mise au point d'une technique de dosage  
et premières mesures.



## INTRODUCTION

Le monoxyde de carbone joue un rôle primordial en chimie atmosphérique. En effet, le CO est directement impliqué dans le cycle des principales espèces oxydantes de l'atmosphère telles que l'ozone troposphérique et les radicaux hydroxyles. L'oxydation du CO atmosphérique génère de l'ozone en présence d'oxydes azotés  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Par contre, dans l'air non pollué où la teneur en  $\text{NO}_x$  est très faible, l'oxydation de CO en  $\text{CO}_2$  consomme de l'ozone (Cicerone, 1988; Crutzen et Zimmermann, 1991).

Les sources de CO sont encore mal déterminées, mais il semblerait qu'elles soient aussi bien d'origine naturelle que d'origine anthropique (cf.I). Le développement continu des activités humaines nous conduit à nous intéresser à l'impact de l'homme sur la composition de l'atmosphère, et en particulier sur l'ozone troposphérique.

Le CO atmosphérique tend à augmenter (voir notamment Khalil et Rasmussen, 1984, et 1990; Cicerone, 1988; Crutzen et Zimmerman, 1991); il serait donc essentiel de suivre ses variations depuis l'époque préindustrielle, et également de connaître sa concentration à des époques plus reculées.

Plusieurs modèles photochimiques tentent de déterminer l'évolution, aussi bien passée que future, de la composition de l'atmosphère en certains gaz. Toutefois, pour être validés ces modèles requièrent des données passées, notamment en CO. Jusqu'à maintenant, ces données étaient estimées; des valeurs passées réelles seraient donc les bienvenues...

Ainsi, en vue de mieux comprendre les différents mécanismes réactionnels régissant les cycles des principales espèces oxydantes de l'atmosphère, nous avons cherché à mesurer le CO dans des carottes de glace d'origine polaire.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à un rappel des connaissances actuelles sur le CO atmosphérique tant contemporain que passé. Nous verrons que seules deux expériences assez anciennes ont été réalisées afin de mesurer simultanément le monoxyde de carbone et le méthane dans la neige ou la glace. Au vue de ces deux expériences, et des nouvelles informations acquises sur  $\text{CH}_4$ , nous avons été amenés à mettre au point une nouvelle technique de dosage du CO dans la glace (paragraphe II).

Nos résultats sur les mesures de CO dans des carottes de glace polaire de chaque hémisphère seront ensuite présentés et discutés en troisième partie.

## I. CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LE CO.

### 1. Le CO atmosphérique contemporain.

De nombreuses mesures, notamment depuis la fin des années 70 contribuent à l'étude du CO atmosphérique. Toutefois, le budget global du CO est encore incertain : l'estimation des puits et des sources de CO est encore très discutée (tableau III.1).

		Seiler et Conrad (1987)	Khalil et Rasmussen (1990)	Crutzen et Zimmermann (1991)
<b>A</b>	<b>Combustions</b>			
	Combustible fossile	640 ± 200	400 - 1000	500
	Feu de biomasse	1000 ± 600	335 - 1400	600
	<b>Oxydations dans l'atmosphère</b>			
	NMHC	900 ± 500	300 - 1400	600
	Méthane	600 ± 300	400 - 1000	630
	<b>Autres sources</b>			
	Plantes	75 ± 25	50 - 200	-
	Océans	100 ± 90	20 - 80	-
	<b>TOTAL</b>	3315 ± 1715	1505 - 5080	2330
<b>B</b>	Photochimie	2000 ± 600	2200	2050
	Absorption des sols	390 ± 140	250	280
	Perte vers stratosphère	110 ± 30	100	-
	<b>TOTAL</b>	2500 ± 770	2550	2330

Tableau III.1 : sources (A) et puits (B) de monoxyde de carbone (en Tg/an) suivant différents auteurs.



### 1.1. Distribution spatio-temporelle du CO atmosphérique.

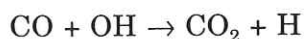
#### 1.1.1. *Sources, puits et temps de résidence du CO atmosphérique.*

Le CO est en grande partie produit par oxydation du méthane et des NMHC avec les radicaux OH. Les autres sources sont essentiellement continentales avec production de CO par les végétaux, les feux de brousse, de savane ou de forêt (Watson et al, 1990; Crutzen et Andrea, 1990), et surtout la combustion de matériaux fossiles (Seiler, 1974; Logan et al., 1981; Seiler et Conrad, 1987; Cicerone, 1988; Khalil et Rasmussen, 1990 ).

Certains auteurs ont souligné l'existence d'autres sources de moindre importance comme la production de CO depuis l'eau de pluie (Swinnerton et al., 1971; Seiler, 1974), ou une émission dans les eaux douces continentales (Seiler et Conrad, 1987). Les sols sont également susceptibles de se comporter comme une source de CO sous certaines conditions de température et d'humidité (Seiler, 1974; Seiler et Conrad, 1987). Toutefois, dans les sols relativement humides des climats tempérés, la production de CO est insignifiante comparée à la destruction de CO par des processus microbiologiques (Seiler et Conrad, 1987).

De même que dans le cas des sources naturelles de CO, l'importance des puits n'est pas encore bien établie.

La destruction de CO est principalement due à l'oxydation par les radicaux OH :



avec pour constante cinétique  $K = (1,5 \cdot 10^{-13})(1+0,6P) \text{ cm}^3/\text{mol}.\text{sec}$ , P étant la pression atmosphérique (DeMore et al., 1987). L'absorption de CO par le sol serait responsable de 10 % de la perte de CO troposphérique (Seiler, 1974), et environ 5 % de CO diffuserait vers la stratosphère (Weinstock et Niki, 1972; Seiler, 1974; Khalil et Rasmussen 1990).

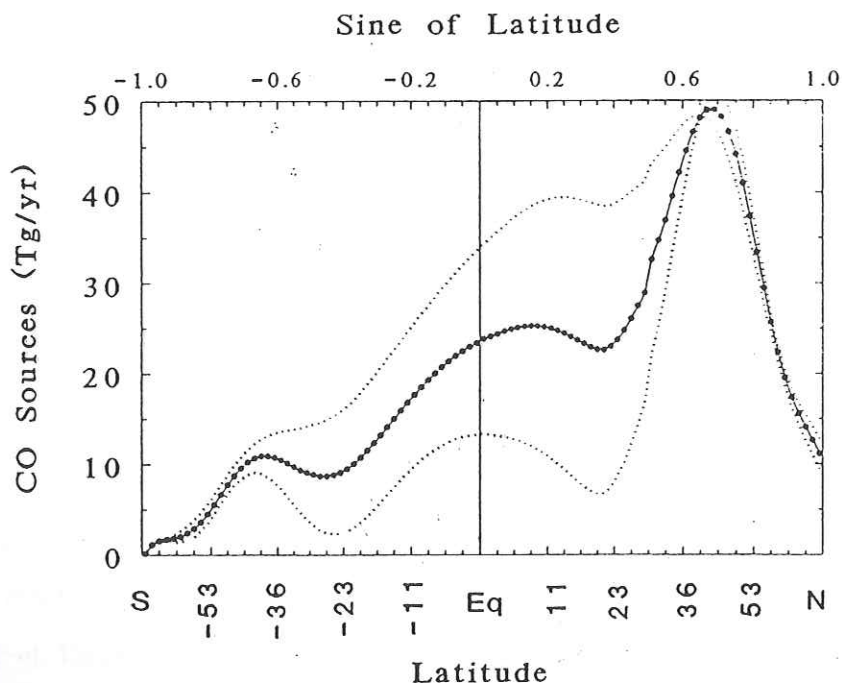
Le temps de résidence du CO dans l'atmosphère est de 1,5 à 3 mois (Khalil et Rasmussen, 1990). Ces auteurs ont calculé ces valeurs à partir de leur estimation des sources et des puits donnée dans le tableau III.1. La variation d'un facteur deux pour le temps de résidence du CO troposphérique reflète les incertitudes quant aux émissions



annuelles de CO. De plus, cette durée de vie du CO peut varier avec la latitude et la saison, les distributions spatiale et temporelle des radicaux OH et du CO n'étant pas homogènes dans toute l'atmosphère.

### 1.1.2. Distribution spatiale.

La distribution de CO varie au niveau spatial avec des concentrations de CO plus importantes dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. En utilisant leur estimation des sources et des puits de CO, Khalil et Rasmussen (1988) établissent un modèle de distribution latitudinale des sources de CO (figure III.1). D'après ce modèle, pour les latitudes tropicales nord et sud les émissions en CO sont respectivement de 480 Tg/an et 330 Tg/an. L'émission des latitudes moyennes nord et sud est de 960 Tg/an et 210 Tg/an. Près de 50 Tg sont émis en Arctique chaque année, alors que seulement 10 Tg/an proviennent de l'Antarctique. Ces chiffres expliquent la présence d'un gradient interhémisphérique de CO, et en particulier la différence de teneur en CO entre les deux régions polaires.



**Figure III.1 :** estimation de la distribution latitudinale des sources de CO.  
(Extrait de Khalil et Rasmussen, 1988).

Les mesures par avion (Seiler, 1974; Cicerone, 1988; Dianov-Klokov et al., 1989; Marenco et al., 1989) aussi bien que les modèles (Isaksen et al., 1987; Valentin, 1990; Crutzen et Zimmermann, 1991; Golitsyn et al., 1991; Thompson et al., 1992) confirment qu'il existe un gradient de monoxyde de carbone entre les deux hémisphères (Tableau III.2), et en particulier entre les deux régions polaires avec des teneurs de 100 à 180 ppbv dans les hautes latitudes nord, et 30 à 70 ppbv dans les hautes latitudes sud, soit un gradient d'environ 90 ppbv entre ces deux régions.

	Aujourd'hui		HPI	DMG
Valentin (1990)	HN	100 - 150	30 - 40	15 - 20
	HS	50 - 60	20 - 25	10 - 15
Crutzen et Zimmermann (1991)	HN	120	60	...
	HS	75	40	...
Pinto et Khalil (1991)		110	57	28
Thompson et al. (1992)		120	36	23

**Tableau III.2 :** teneurs moyennes en CO (ppbv) d'après différents modèles

HPI : holocène pré-industriel

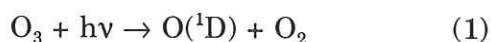
DMG : dernier maximum glaciaire

HS, HN : hémisphères sud et nord.

(extrait de Thompson et al., 1992).

#### 1.1.3. Variations saisonnières.

Le monoxyde de carbone varie aussi suivant les saisons avec un maximum à la fin de l'hiver, et un minimum à la fin de l'été (Seiler et al., 1984; Fraser et al., 1986; Cicerone, 1988.; Khalil et Rasmussen, 1990; Brunke et al., 1990). Ces variations saisonnières reflètent en partie le cycle des radicaux hydroxydes; dans la troposphère, les radicaux OH sont générés par la photolyse de l'ozone suivie d'une réaction entre un atome d'oxygène à l'état excité et une molécule de vapeur d'eau :



En hiver, il y a diminution de l'efficacité de la réaction (1) aux hautes et moyennes latitudes, les radiations solaires y étant plus faibles qu'en été. De plus, la quantité de vapeur d'eau est également plus faible en hiver qu'en été, d'où la production moins importante de radicaux OH via la réaction (2). Le principal puits de CO, à savoir l'oxydation par les radicaux OH, est donc moins actif durant l'hiver, d'où la concentration maximale de CO à la fin de l'hiver. De même, la forte intensité solaire ainsi que le développement de vapeur d'eau durant l'été explique le minimum de CO observé à la fin de l'été. La variation saisonnière du CO est également influencée par la variation temporelle de ses sources (Seiler et Conrad, 1987; Cicerone, 1988; Khalil et Rasmussen, 1990; Watson et al., 1990).

#### 1.1.4. *Evolution du CO atmosphérique au cours de la dernière décade.*

Depuis la fin des années 1970, des stations de recherche atmosphérique mesurent des gaz traces, notamment le CO, en différents endroits du globe. Il semble que le CO troposphérique augmente de 1 à 5 % par an, mais ce coefficient d'accroissement est mal défini car l'augmentation de CO ne varie pas uniformément dans l'espace et le temps (Khalil et Rasmussen, 1984; Fraser et al., 1986; Cicerone, 1988; Khalil et Rasmussen, 1990; Golitsyn et al., 1991). L'accroissement des émissions anthropogéniques de CO, ainsi que l'augmentation du méthane dans la troposphère (Isaksen et Hov, 1987; Brunke et al., 1990; Crutzen et Zimmermann, 1991; Thompson et al., 1992) seraient la cause de l'accroissement des teneurs en CO troposphérique.

#### 1.2. Mesures de CO dans l'atmosphère antarctique.

Diverses stations de mesures sur le continent antarctique nous permettent de connaître les concentrations en CO actuelles dans l'atmosphère polaire sud. Fraser et al. (1986) mesurent des teneurs en CO de  $44 \pm 3$  ppbv à Mawson (localisation sur la figure III.9) entre 1980 et 1981. Une moyenne de 44 ppbv est observée à Pôle-Sud en 1984.



(Fraser et al., 1986) alors que Khalil et Rasmussen (1984) mesurent une teneur moyenne de 55 ppbv de CO à Pôle-Sud entre octobre 1983 et février 1984 (en utilisant la même échelle de calibration que Fraser et al.). Les teneurs en CO observées au début des années 80 sont comparables à Mawson et à Pôle-Sud.

Par contre, à Palmer Station, base américaine située à l'extrémité de la péninsule antarctique, les teneurs en CO sont plus fortes puisqu'elles atteignent, pour l'année 1983, une moyenne de 78 ppbv (Robinson et al., 1984). A Palmer station, le continent sud américain influe directement sur le CO; en effet, la teneur en CO plus importante sur la péninsule que dans les autres bases de l'Antarctique peut s'expliquer par la proximité d'une source continentale de CO. Les teneurs moyennes en CO que nous observons pour les différents échantillons de glace antarctique devraient donc se comparer plutôt aux mesures atmosphériques de Mawson ou de Pôle-Sud.

## **2. Le CO dans l'atmosphère passée d'après les modèles.**

A notre connaissance, il n'existe aucune mesure de CO pré-industriel hormis celles de Robbins et al. (1973) obtenues à partir de carottes polaires (cf.3.2). Par contre, plusieurs modèles de chimie atmosphérique calculent des teneurs en CO passées.

### **2.1. Description générale du fonctionnement des modèles.**

Afin de prédire l'évolution de plusieurs composés clé de la chimie atmosphérique tels que OH, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> et CO, différents modèles ont été mis au point. Ces derniers sont initialisés avec des champs d'espèces chimiques imposés ou calculés, des flux à la surface, des profils de température et des termes de transport. Ils tournent ensuite jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre pour les différentes espèces considérées.

De façon générale, les modèles prennent en compte 20 à 30 espèces chimiques avec notamment les composés oxygénés (O<sub>3</sub>, O(<sup>3</sup>P)), azotés (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...), hydrogénées (H, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), des gaz carbonatés (CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), et des produits de l'oxydation du méthane et de l'éthane (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, HCHO,...). De nombreuses

réactions chimiques associées à ces composés sont introduits dans le modèle.

$\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{NO}_x$  sont généralement estimés pour l'holocène pré-industriel en modifiant les sources globales établies par différents auteurs pour l'époque actuelle soit par suppression, soit par diminution des émissions anthropiques (Thompson et al., 1992) ainsi que des effets de feux de biomasse (Pinto et Khalil, 1991; Crutzen et Zimmermann, 1991). Une telle estimation du champ de méthane passé est confirmée par les données issues des carottes de glace polaires, mais pour le  $\text{CO}$  et les  $\text{NO}_x$ , les incertitudes restent importantes.

Les modèles, suivant qu'ils sont à une, deux ou trois dimensions, tiennent compte des transports verticaux décrits par une diffusion de Eddy (Pinto et Khali, 1991; Thompson et al., 1992), des transports latitudinaux et méridionaux décrits par des mesures moyennes mensuelles de vents (Crutzen et Zimmerman, 1991).

Les profils de température pour l'époque moderne et pré-industrielle peuvent être représentés par des profils de température de l'atmosphère standard aux latitudes moyennes (Pinto et Khali, 1991); pour le dernier maximum glaciaire, des températures troposphériques inférieures de  $5^\circ\text{C}$  sont adoptées (Pinto et Khalil, 1991; Thompson et al., 1992).

Ainsi, à partir d'estimations du flux de  $\text{CO}$ , les modèles calculent des concentrations de  $\text{CO}$  passées, présentes et futures plus ou moins fiables suivant la précision des paramètres introduits en entrée des modèles.

## 2.2. Résultats des modèles pour l'époque pré-industrielle.

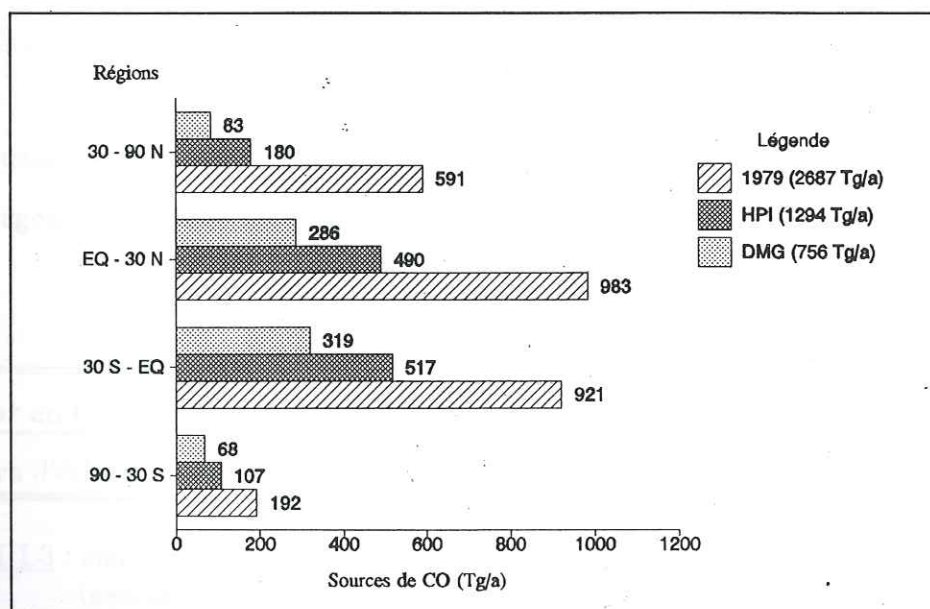
D'après les calculs issus de modèles à une, deux ou trois dimensions, les teneurs en  $\text{CO}$  pré-industriel (tableau III.2) seraient de 10 à 60 ppbv (Valentin, 1990; Pinto et Khalil, 1991; Crutzen et Zimmermann, 1991; Thompson et al., 1992). Ces teneurs sont nettement plus faibles que les 50 à 150 ppbv calculés par les modèles pour l'époque actuelle.

Comme nous l'avons vu en 1.1.4., les teneurs en  $\text{CO}$  ont augmenté de 1 à 5 % au cours de la dernière décade. Bien que cet accroissement semble moins important à la fin des années 70 qu'à la fin des années 80, il a probablement débuté avec l'industrialisation au



cours du 19<sup>ième</sup> siècle, ce qui peut justifier la différence de concentration en monoxyde de carbone calculée par les modèles entre l'holocène pré-industriel et l'époque actuelle.

La couverture forestière dans les moyennes et hautes latitudes aurait été plus abondante d'environ 35 % à l'époque pré-industrielle, d'où une production de CO par oxydation de l'isoprène et des terpènes supérieure d'environ 5 % (Valentin, 1990). Toutefois, cette augmentation de CO naturellement émis serait largement contrebalancée par la diminution des sources anthropogéniques directes (combustion de matériaux fossiles, feux de brousse...) et indirectes (oxydation du méthane et des NMHC d'origine anthropogénique). La figure III.2 montre une estimation des sources de CO pré-industriel comparées aux sources estimées pour le dernier maximum glaciaire ainsi que pour l'époque actuelle (Valentin, 1990). Cette figure nous intéresse pour la comparaison qu'elle donne pour les émissions de CO à des époques différentes, mais il faut rester prudent pour l'interprétation dans la mesure où la répartition latitudinale des émissions de CO pour nos jours y est sensiblement différente de celle estimée par d'autres auteurs (voir notamment la figure III.1).



**Figure III.2 :** estimation des sources de CO pour différentes époques et régions

DMG : dernier maximum glaciaire

HPI : holocène pré-industriel

(extrait de Valentin, 1990).



Cette figure indique une dissymétrie de la distribution spatiale des sources de CO avec des émissions plus importantes dans l'hémisphère nord durant l'holocène pré-industriel (avec un écart de la production de CO de 40 Tg par an entre nord et sud), et surtout pendant l'époque actuelle (écart de 461 Tg/a). Cette dissymétrie justifie le gradient interhémisphérique pré-industriel du monoxyde de carbone de 10 à 25 ppbv calculé par différents modèles (Valentin, 1990; Crutzen et Zimmermann, 1991). Le gradient de CO aurait été d'une dizaine de ppbv entre les deux régions polaires.

### 3. Etudes antérieures dans la neige ou la glace.

Malgré l'importance des informations que l'étude du CO dans la neige ou dans la glace pourrait nous procurer, très peu de chercheurs se sont intéressés à ce sujet. A notre connaissance, il n'existe à l'heure actuelle qu'une étude du CO dans la glace (Robbins et al., 1973), et qu'une série d'analyses du CO dans différents types de neiges (Rasmussen et al., 1982).

#### 3.1. Mesure du CO dans la neige.

Rasmussen et al. (1982) observent de fortes teneurs en CO dans la neige du Mont Hood (Oregon, USA) (tableau III.3).

	Neige froide	neige humide
Teneur en CO (ppbv)	1100 ± 190	290 ± 120
Nombre d'échantillons	7	5

**Tableau III.3** : concentrations en monoxyde de carbone dans la neige en Oregon (extrait de Rasmussen et al., 1982).

Pour leur étude, la neige est prélevée à 2,5 cm de la surface du manteau neigeux, et placée dans un container en acier inoxydable qui est ensuite scellé hermétiquement. L'air

environnant est collecté dans des cylindres en acier électropolis de 0,6 litre. Une partie de l'air échantillonné est utilisée pour préssuriser à environ 1,6 bar le récipient contenant la neige. Après fusion de l'échantillon neigeux, le container est agité pour atteindre un état d'équilibre entre l'eau de fusion et l'air piégé dans le volume mort. Le gaz contenu dans le volume mort est ensuite analysé par un chromatographe Carle 211-MS muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Les teneurs en CO sont ensuite corrigées du CO dissous calculé à l'équilibre.

Les résultats (tableau III.3) montrent des teneurs en CO extrêmement fortes, surtout dans la neige fraîche. L'importance des teneurs observées pourrait en partie s'expliquer par la localisation du site d'échantillonnage : le Mont Hood est relativement proche (à environ 70 km) de Portland, ville hautement industrielle.

D'après Rasmussen et al., le CO serait adsorbé par la neige, et libéré lors de la fusion de l'échantillon pour le dosage, expliquant ainsi que la neige humide soit moins riche en CO que la neige froide. Pour ces auteurs, une adsorption de CO sur la neige aboutirait également à la compréhension d'observations plus anciennes réalisées par Robbins et al. (1973) sur des échantillons de glace polaire (voir discussion en 3.2.).

Même si les cristaux de neige fraîche adsorbent du monoxyde de carbone, la teneur en CO des bulles d'air piégées dans la glace peut être représentative de l'atmosphère environnant au moment du close-off (Raynaud, communication personnelle). En effet, les cristaux de neige subissent des transformations (métamorphoses) les amenant de leur forme originelle (étoile, plaquette, grêle...) à des formes granuleuses (Pahaut et Sergent, 1990). Ces métamorphoses résultent d'actions mécaniques (destruction des cristaux sous le poids des couches supérieures) ou thermodynamiques (recherche permanente d'un équilibre entre les différentes phases de l'eau). Dans toute l'épaisseur du névé, la neige est donc soumise à des métamorphoses qui engendrent de multiples échanges glace/vapeur, et vapeur/glace. Ainsi, le CO éventuellement adsorbé par les cristaux de neige fraîche pourrait être libéré au cours des différents échanges gazeux liés aux transformations du manteau neigeux, et ce avant la profondeur du close-off.



### 3.2. Précédentes mesures de CO dans des carottes polaires.

Une étude assez ancienne sur des carottes de Camp Century (Groenland) et Byrd Station (Antarctique) indique des teneurs en CO nettement supérieures aux teneurs atmosphériques contemporaines (Robbins et al., 1973). Les résultats de cette étude figurent dans le tableau III.4.

	Age de la glace	CO (ppbv)	CH <sub>4</sub> (ppbv)	N
Camp Century Groenland	1850 A.D.	220 - 450	370 - 570	5
	1815 A.D.	280 - 340	460 - 700	3
	1780 A.D.	260	690	1
Byrd Station Antarctique	1300 A.D.	130 - 400	500 - 620	2
	800 A.D.	120 - 280	420 - 760	2
	-500 A.D.	150	580	1
Moyenne		270 ± 80	560 ± 100	

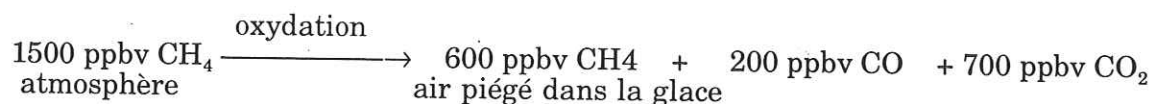
**Tableau III.4 :** concentrations en CO et en CH<sub>4</sub> dans l'air piégé par la glace de carottes du Groenland et de l'Antarctique pour N échantillons.  
(extrait de Robbins et al., 1973).

Lors de cette étude, CO et CH<sub>4</sub> sont mesurés par chromatographie en phase gazeuse. Les échantillons de glace sont retailés dans la carotte puis placés dans un récipient cylindrique en verre de quatre litres. Ce container est muni d'une vanne d'arrêt à chaque extrémité, et d'un tube intérieur en verre surmonté d'un mince ballon en caoutchouc. Le récipient rempli de glace est fermé au moyen d'un joint de graisse silicone, puis vidé, pressurisé à l'hélium et revidé une dizaine de fois pour supprimer le gaz ambiant. Le container est ensuite chauffé tout en pompant sur l'échantillon afin de s'affranchir d'une éventuelle contamination à la surface de l'échantillon de glace. Une fois le récipient isolé, la glace est fondue à l'aide d'une lampe chauffante. Après fusion totale de l'échantillon, le container est pressurisé à la pression atmosphérique en remplissant d'hélium le ballon en caoutchouc qui agit alors comme un piston. Le gaz extrait de la glace est recueilli à l'aide d'une seringue dont l'aiguille traverse un septum, puis injecté dans le



chromatographe.

D'après les résultats obtenus (tableau III.4), Robbins et al. ont émis l'hypothèse que les fortes teneurs en CO mesurées dans la glace proviennent d'une oxydation du méthane dans le névé avant la profondeur du close-off suivant le schéma réactionnel :



$$\begin{array}{ccc} 100 \text{ ppbv CO} & + & 200 \text{ ppbv CO de l'oxydation de CH}_4 \\ \text{atmosphère} & & \text{processus dans le névé} \end{array} = \begin{array}{c} 300 \text{ ppbv CO} \\ \text{air piégé dans la glace} \end{array}$$

Plusieurs études ont montré depuis que le méthane inclus dans la glace reflète bien la teneur originelle en CH<sub>4</sub> troposphérique tant que la glace analysée n'a pas subi de fusion estivale susceptible de modifier la composition du gaz par effet de dissolution (Chappellaz, 1990); la reconstitution de la teneur en CH<sub>4</sub> passée à partir de l'analyse de carotte de glace se trouve validée par les données suivantes :

- Les profils de concentration en CH<sub>4</sub> à partir de la glace fournissant les échantillons les plus récents recoupent les résultats de premières analyses directes effectuées dans l'atmosphère (Stauffer et al., 1985; Pearman et Fraser, 1988; Etheridge et al., 1992).

- Les mesures dans la neige fraîche éliminent la possibilité d'une adsorption du méthane sur les cristaux (Rasmussen et al., 1982).

- L'effet de gravité sur la diffusion du gaz dans le névé est supposé être négligeable (par rapport aux erreurs expérimentales) pour le méthane (Sowers et al., 1989).

D'après l'analyse de carottes polaires, la teneur en méthane durant l'holocène pré-industriel était de 600 à 750 ppbv (Chappellaz et al., 1990), et non de 1500 ppbv comme l'ont suggéré Robbins et al. dans l'interprétation de leurs mesures. Leur hypothèse selon laquelle près de la moitié du méthane atmosphérique serait oxydé en monoxyde de carbone dans le névé est donc maintenant rejetée. Toutefois, une décomposition partielle

du méthane en CO reste possible, cette décomposition n'affectant pas les concentrations de méthane de façon significative.

De plus, les premières mesures dans la glace par Robbins et al. sont extrêmement dispersées (tableau III.4). La fiabilité du protocole expérimental peut donc être mise en cause. En outre, lors de l'expérimentation, l'étanchéité du récipient contenant la glace est assurée par un joint de graisse silicone qui pourrait être à l'origine d'une production de CO.

#### 4. Conclusions.

Nos connaissances actuelles sur le CO atmosphérique présent ou passé ne sont pas encore très précises. Quels que soient les auteurs, les bilans en sources et puits de CO atmosphérique contemporain présentent de grandes fourchettes d'incertitude. En ce qui concerne le CO atmosphérique passé, les chiffres simulés par les modèles sont également incertains dans la mesure où les paramètres introduits dans les différents programmes peuvent être discutés. Enfin, les mesures de CO réalisées antérieurement dans la glace (Robbins et al., 1973) sont aujourd'hui remises en question en regard d'études plus récentes, notamment sur le méthane.

Les techniques de détection du CO sont aujourd'hui beaucoup plus performantes. Nous avons donc envisagé d'utiliser un protocole expérimental beaucoup plus simple que celui de Robbins et al.. Ces derniers avaient utilisé un système de piston commandé par un ballon en caoutchouc afin d'augmenter la pression du gaz à analyser. Etant donnée la sensibilité des détecteurs de CO dont nous disposons maintenant (cf. II), un tel protocole expérimental, pouvant être à l'origine d'une contamination, n'a plus lieu d'être. Nous avons donc essayé de mettre au point une nouvelle méthode de dosage du CO basée sur le principe suivant : le gaz extrait de la glace est envoyé dans la ligne de détection par simple détente.

Nous allons donc, dans le paragraphe suivant, nous intéresser plus en détail à la technique opératoire mise au point au LGGE pour doser le CO dans la glace.



## II. MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE DE DOSAGE DU CO DANS LA GLACE.

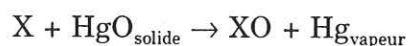
Les gaz piégés sont extraits de la glace par un cycle de fusion-regel dans une cellule en verre adaptée. Le gaz recueilli dans le volume mort de la cellule est détendue dans une boucle d'injection; le monoxyde de carbone (CO) est séparé et dosé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par réaction chimique entre de l'oxyde mercurique (HgO) et le CO.

### 1. Description de la ligne d'analyse du CO.

L'ensemble de la ligne est schématisée dans la figure III.3 à laquelle on pourra se référer par la suite pour la compréhension de la description, et les conditions chromatographiques utilisées sont résumées dans le tableau III.5.

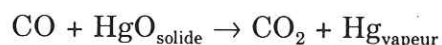
#### 1.1. Le détecteur.

Il s'agit d'un détecteur Trace Analytical de type RGD2. Ce détecteur, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.4, contient une chambre où de l'oxyde mercurique solide (HgO) est chauffé à une température donnée (Des essais ont montré que, dans notre cas, les réponses les meilleures sont réalisées avec une température de 280°C). En passant dans cette chambre, certains gaz réducteurs (X) produisent des vapeurs de mercure (Hg) suivant la réaction:

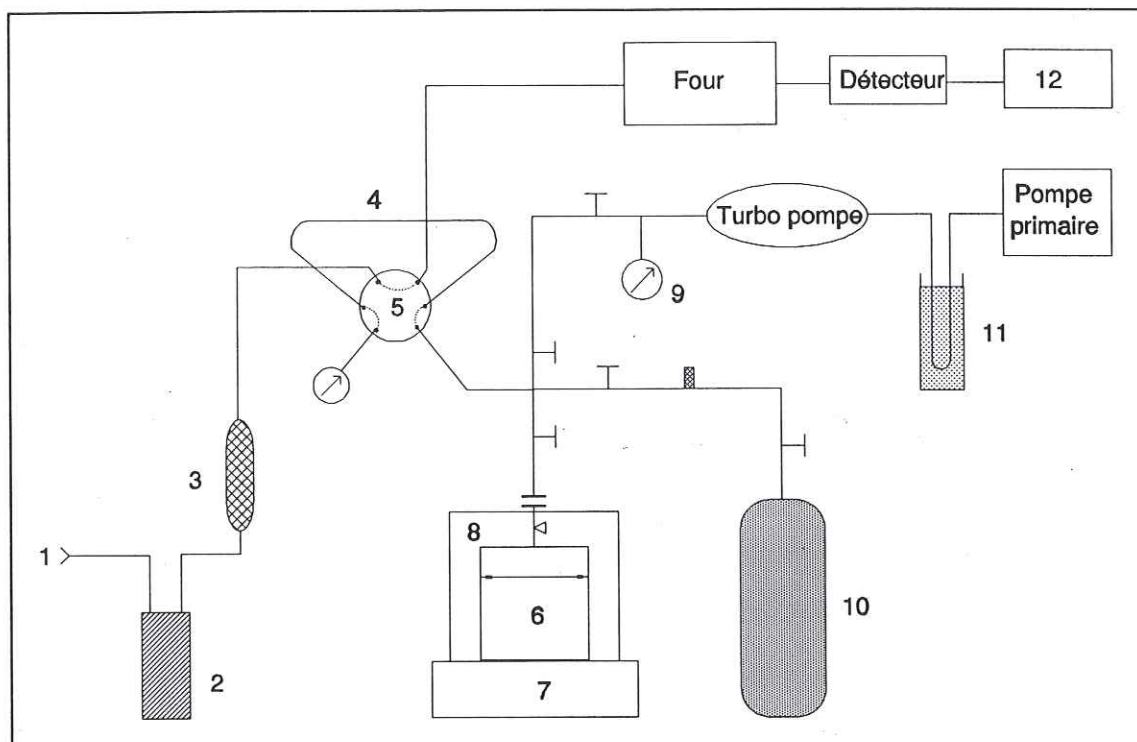


La vapeur mercurique résultante est dosée par un photomètre à source de rayonnement UV placé immédiatement après la chambre de réaction.

La sensibilité du détecteur pour des composés spécifiques dépend de la stoechiométrie de la réaction. Pour le monoxyde de carbone, l'efficacité de la conversion est proche de 100 % puisqu'une mole de CO produit une mole de Hg :







T : vanne d'arrêt Nupro  
 [symbole] : vanne de réglage VIP

≠ : raccord leybold  
 < : vanne d'arrêt SVT

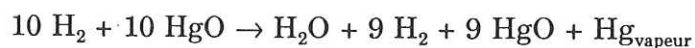
1 : arrivée du gaz vecteur  
 2 : filtre à combustion  
 3 : filtre à vapeur d'eau  
 4 : boucle d'injection  
 5 : vanne six voies  
 6 : cellule en verre

7 : générateur de froid  
 8 : isolant  
 9 : capteur de pression  
 10 : étalon  
 11 : piège dans azote liquide  
 12 : table enregistreuse

Figure III.3 : schéma de la ligne de dosage du CO.

Phase de détente du gaz échantillonné dans la boucle d'injection

Par contre, il faut dix molécules d'hydrogène pour obtenir une molécule de vapeur de mercure :



La limite de détection pour l'hydrogène est donc dix fois plus grande que celle du monoxyde de carbone.

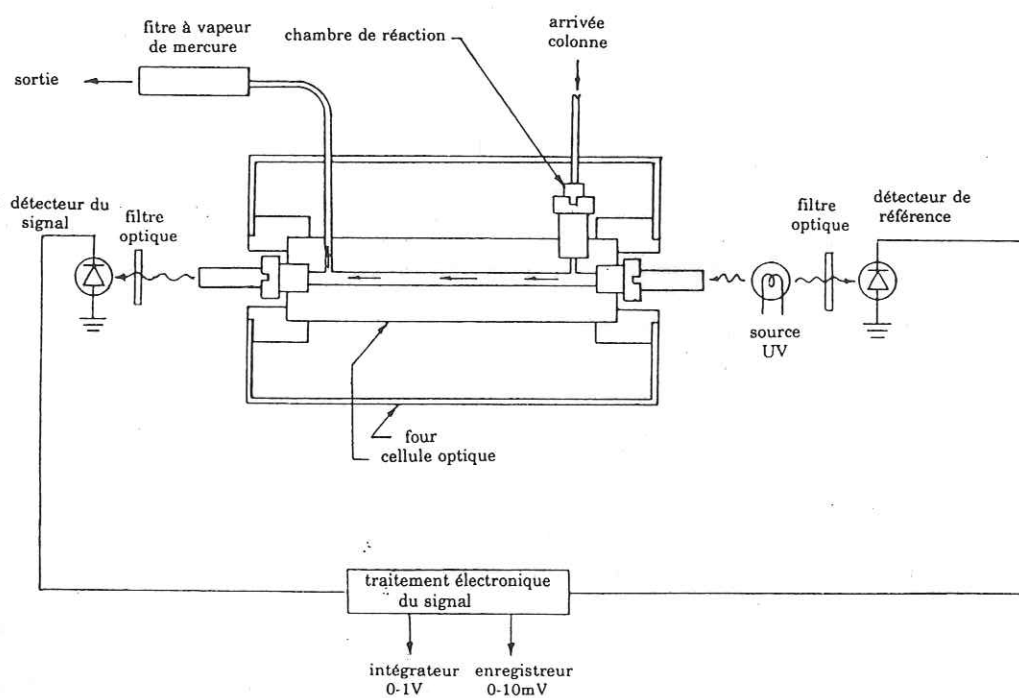


Figure III.4 : schéma du principe de fonctionnement du détecteur.

Lors des analyses de glace naturelle,  $0,13 \pm 0,03$  ml de gaz (conditions NTP) est injecté; la limite de détection est alors proche de 20 ppbv. L'hydrogène est également détecté, mais la hauteur du pic lui correspondant est en général trop faible pour que  $\text{H}_2$  soit quantifié.

### 1.2. Colonne et four.

La colonne utilisée est une colonne remplie de tamis moléculaire 5A 80/100 mesh. Après plusieurs essais, la longueur retenue pour la colonne est de 1m pour un diamètre de 2,1 mm (tube inox 1/8). Le tube a été rempli au laboratoire sous courant d'hélium et en utilisant un vibreur afin d'homogénéiser la densité de tamis moléculaire sur toute la longueur de la colonne.

Cette colonne est conditionnée par chauffage à environ 250 °C pendant au moins une nuit après tout contact avec l'atmosphère ambiant (après fabrication, ou arrêt temporaire de la manipulation).

Deux sortes de four ont été utilisés. Pour le four utilisé dans les premiers temps, une résistance en contact direct avec la colonne envoie des impulsions dès que la température descend en dessous du seuil prescrit. Ce système de chauffage, réglable à 0,1°C près, provoque une oscillation de la ligne de base de même période que les impulsions, le détecteur étant très sensible à toute variation brutale de pression et donc de température de la colonne. Nous avons alors utilisé un four de chromatographe (TBT Lambert, type 701U2C) chauffant l'air autour de la colonne, et réglable à 10°C près, la température du four évoluant avec les fluctuations de la température ambiante du laboratoire (une variation de 5°C en une demi-heure a pu être observée). Malgré ces fluctuations de température, ce four donne de meilleurs résultats que le premier four utilisé. La température optimale du four pour les analyses est d'environ 110°C.

### 1.3. Table enregistreuse.

Le détecteur est connecté à une table enregistreuse Servotrace de Sefram à deux voies. Il est donc possible de visualiser simultanément les variations de pression dans la ligne et le chromatogramme correspondant au dosage du CO.



#### 1.4. Gaz vecteur et filtres.

Les oscillations de la ligne de base dues à la sensibilité du détecteur aux brusques changements de pression (liés aux variations de température de la colonne) sont atténuées en utilisant comme gaz vecteur un mélange 80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub> de qualité K (mélange à 99,9995%). C'est pourquoi nous avons préféré l'air à l'azote N60 (99,9999% d'azote) ou à l'hélium N60 (99,9999% d'hélium). Le débit optimum lors des analyses est d'environ 30 ml/mn.

De plus, un filtre à combustion catalytique combiné à un filtre de vapeur d'eau brûle toutes les espèces oxydables par HgO pouvant exister à l'état trace dans le gaz vecteur.

#### 1.5. Boucle d'injection.

Cette boucle en tube 1/8 connectée à la vanne six voies est de 55 cm de long, soit un volume de 2 cc. Des essais avec une boucle de volume supérieur (10 et 5 cc), ont permis de doser une plus grande quantité de gaz puisque l'injection se fait par simple détente, mais provoquent une très forte traînée du pic sur le chromatogramme. Le volume de la boucle (2 cc) a donc été choisi pour optimiser le rapport quantité de gaz injecté sur traînée du pic.

#### 1.6. Groupe de pompage.

L'ensemble de l'appareillage est connecté à la ligne d'extraction des gaz de la glace mis en place pour le gros broyeur (décrit en III du chapitre II) afin de profiter du groupe de pompage déjà existant. Ce groupe, constitué d'une pompe turbomoléculaire, d'une pompe primaire et d'un piège en verre plongé dans l'azote liquide pour retenir vapeurs d'eau et vapeurs d'huile, permet d'obtenir un vide inférieur à 10<sup>-3</sup> mbars dans la ligne.

#### 1.7. Capteurs de pression.

L'un des capteurs est un Barocel qui mesure des pressions de 0 à 800 mmHg à 0,01 mmHg près, et permet de connaître la quantité de gaz introduit dans la boucle d'injection.

Le second capteur, une jauge Pirani, nous renseigne sur la qualité du vide obtenu dans la ligne.

→ détecteur	: Analytical Trace Detection Chambre de réaction à 280°C
→ colonne	: Tamis moléculaire 5A, 80/100 mesh Longueur 1 m, diamètre 2,1 mm, température 110°C
→ gaz vecteur	: Air 80% N <sub>2</sub> - 20% O <sub>2</sub> qualité K Débit ~ 30 cc/mn
→ temps de rétention dans ces conditions	- H <sub>2</sub> : ~ 39 s - CO : ~ 1 mn 12 s

Tableau III.5 : conditions chromatographiques pour le dosage du CO

La ligne d'analyse du CO ainsi montée, nous avons réalisé plusieurs séries de tests que l'on peut répertorier dans deux grandes catégories :

- les tests de détermination de la procédure la plus adaptée à la mesure du CO pour extraire les gaz emprisonnés dans la glace.
- les tests destinés à mieux appréhender l'origine d'une contamination liée au système d'extraction adopté pour l'extraction des gaz.

## **2. Détermination de la procédure d'extraction des gaz occlus dans la glace pour l'analyse du CO.**

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il existe deux grands principes pour recueillir le gaz emprisonné dans la glace : l'extraction sèche au cours de laquelle l'échantillon est réduit en poudre, et l'extraction humide pour laquelle l'échantillon change d'état physique. Ces deux types d'extraction ont été envisagés à travers différentes expériences.

L'ensemble des tests décrits dans ce paragraphe ainsi que le suivant est résumé sur l'organigramme de la figure III.5 à laquelle on pourra se référer pour une meilleure compréhension de l'enchaînement des différentes expériences.

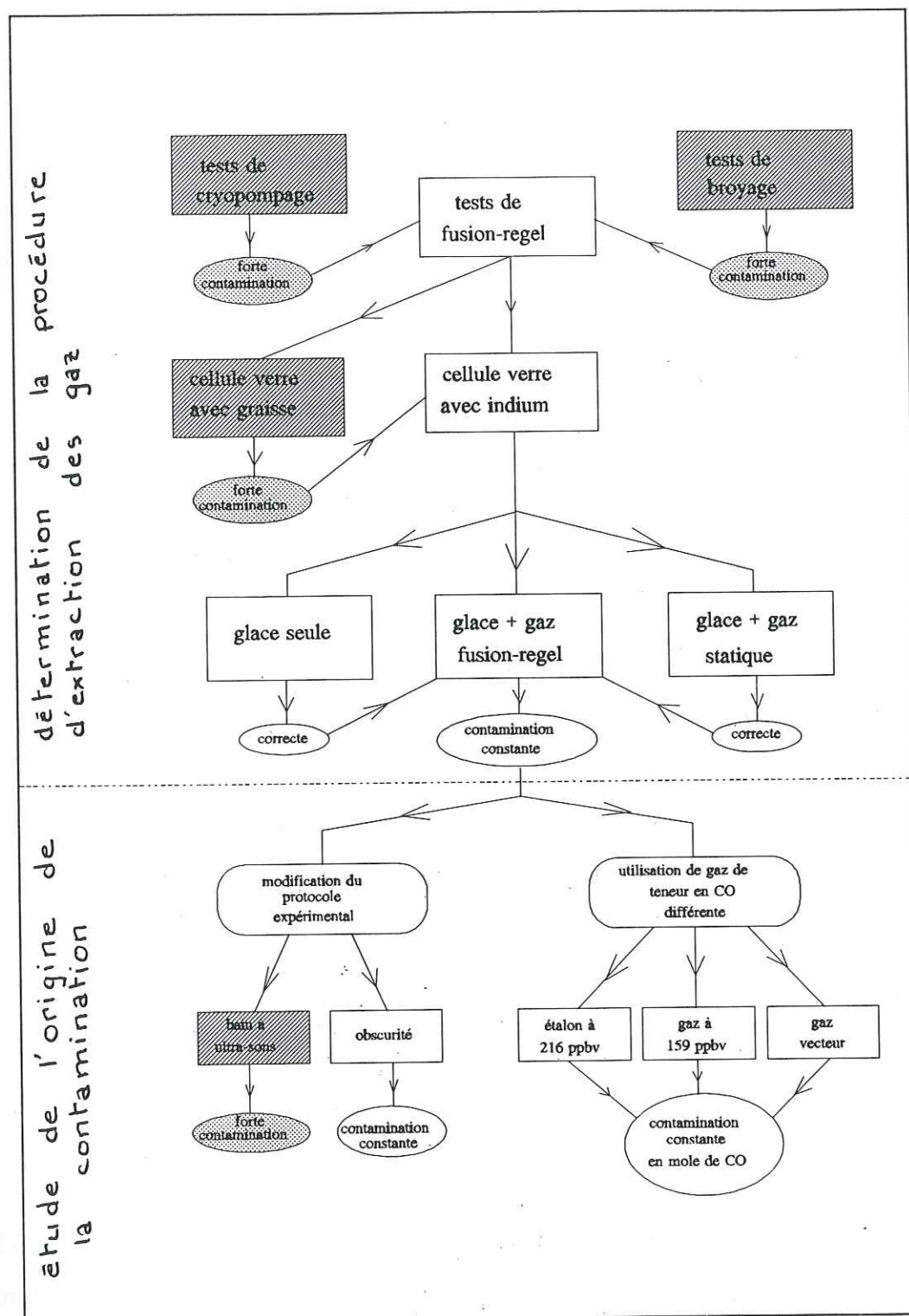


Figure III.5 : organigramme des différents tests préliminaires.



## 2.1. Essais pour l'extraction sèche.

Le gros broyeur (décrit au chapitre précédent) d'une part, puis le broyage par chocs dans une gamelle en inox (également décrit dans le chapitre II) ont été testés successivement.

### 2.1.1. *Tests de cryopompage.*

Deux tests réalisés en utilisant uniquement la partie cryopompage de la ligne du gros broyeur indiquent une forte contamination en CO : 57 et 73 mb de gaz sont introduits respectivement dans une gamelle en inox de 150 cc et dans une cellule en verre de 117 cc; les récipients sont ensuite connectés à la ligne du gros broyeur côté laboratoire, la cuve étant isolée. Le gaz est détendu dans la ligne puis cryopompé pendant 15 mn dans les cannes d'échantillonnage de plus petit diamètre. Le gaz cryopompé est dosé en CO deux jours plus tard, au laboratoire de l'équipe de B. Bonsang au CFR, en utilisant la chromatographie gazeuse avec détection par réduction d'oxyde mercurique.

Le gaz ainsi obtenu est au moins dix fois plus concentré en CO que le gaz initial. La contamination observée peut être liée à un fractionnement du gaz initial au cours du cryopompage, ou à une évolution du gaz dans la canne entre l'instant de cryopompage et l'analyse du gaz recueilli dans chaque canne d'échantillonnage.

Les tests sont cependant trop peu nombreux pour aboutir à une conclusion définitive.

Le cryopompage d'un gaz dans la ligne du gros broyeur semble y modifier fortement la concentration en CO. D'autre part, étant donnée la sensibilité du détecteur, 40 à 50 g de glace suffisent pour doser le CO des bulles d'air piégées dans la glace. Nous avons donc écarté la possibilité d'extraire l'air contenu dans la glace avec le gros broyeur pour focaliser notre attention sur le traitement de l'échantillon par fusion-regel, ou par broyage par chocs (Ces deux méthodes sont décrites dans le chapitre précédent).

### 2.1.2. Tests de broyage par chocs.

Des broyages à vide dans une gamelle en inox ne contenant que les billes d'acier donnent une contamination en CO qui semble d'autant plus grande que le broyage est long. Cette production de CO proviendrait d'un dégazage des parois de la gamelle inox lorsque les billes d'acier les percutent.

Quatre tests ont été réalisés avec broyage dans une gamelle inox d'un cube de glace sans bulle (fabriquée au laboratoire selon le protocole décrit au chapitre II) recouverte d'environ 50 mmHg de gaz étalon. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6 où sont indiqués :

- la masse de l'échantillon de glace sans bulle (g);
- pour chacune des détentes du gaz étalon :
  - la pression totale dans la ligne (mmHg);
  - la concentration (C) en CO et l'erreur analytique ( $\Delta C$ ) calculées en ppbv;
- la contamination exprimée en pourcentage de CO du gaz initial;
- la concentration résultant de deux ou trois détentes ( $C_{\text{moyen}}$ ) ainsi que l'erreur analytique correspondante ( $\Delta C_{\text{moyen}}$ ) calculées en ppbv.
- la teneur initiale en CO du gaz injecté dans la cellule contenant la glace sans bulle, exprimée en ppbv.

On voit que la contamination liée à ces essais peut être relativement faible (11,7 %), mais qu'elle n'est pas reproductible d'un test à l'autre. Cette méthode semble donc difficile à utiliser; en effet, il serait indispensable de maîtriser parfaitement des paramètres tels que le nombre de chocs de la glace ou des billes d'acier sur les parois de la gamelle en inox pour pouvoir retrancher au résultat final une quantité de CO liée à une contamination systématique.

Les résultats des différents tests utilisant l'extraction sèche n'étant pas très convaincants, nous avons envisagé la méthode de fusion regel le l'échantillon de glace (décrite plus haut).

Teneur initiale en CO (ppbv)	Masse de glace (g)	Pression totale (mmHg)	Teneur en CO pour chaque détente (ppbv) $C \pm \Delta C$	Concentration moyenne (ppbv) $C_{\text{moyen}} \pm \Delta C_{\text{moyen}}$	Contamination (%)
216	55	42,62 35,73 29,98	249 $\pm$ 11 240 $\pm$ 13 232 $\pm$ 17	241 $\pm$ 9	11,7 $\pm$ 4,3
216	48,49	44,34 37,82 32,07	286 $\pm$ 16 269 $\pm$ 15 274 $\pm$ 20	276 $\pm$ 12	27,8 $\pm$ 5,5
216	49,37	43,74 36,68 30,91	254 $\pm$ 7 270 $\pm$ 8 279 $\pm$ 9	266 $\pm$ 5	23,3 $\pm$ 2,5
216	54,46	44,24 37,49 31,73	299 $\pm$ 15 307 $\pm$ 15 317 $\pm$ 20	307 $\pm$ 11	41,9 $\pm$ 4,3

**Tableau III.6 :** résultats des tests de contamination dans une gamelle en inox avec de la glace sans bulle additionnée de gaz étalon à 216 ppbv de CO.

## 2.2. Essais utilisant un processus d'extraction humide.

Gaz	Formule	Solubilité dans l'eau
Acétylène	$C_2H_2$	1,72
Dioxyde de carbone	$CO_2$	1,7163
Ethylène	$C_2H_4$	0,226
Ethane	$C_2H_6$	0,096
Méthane	$CH_4$	0,054
Argon	Ar	0,0537
<b>Oxygène</b>	$O_2$	<b>0,0489</b>
Propane	$C_3H_8$	0,039
<b>Monoxyde de carbone</b>	<b>CO</b>	<b>0,03516</b>
<b>Azote</b>	<b><math>N_2</math></b>	<b>0,02348</b>

**Tableau III.7 :** solubilité de différents composés gazeux dans l'eau en  $m^3$  de gaz par  $m^3$  d'eau dans les conditions normales de pression et de température (760 mmHg, 0°C). (Extrait de l'encyclopédie des gaz, Air Liquide).



Une extraction du gaz piégé dans la glace par fusion puis regel de l'échantillon peut être adaptée à la mesure de CO si la différence de solubilité dans l'eau entre CO, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> n'est pas trop grande.

La solubilité du CO dans l'eau est intermédiaire entre celle de l'azote et celle de l'oxygène (tableau III.7). Un fractionnement entre gaz dissous dans l'eau de fusion et gaz extraits ne peut donc pas influencer sur la teneur en CO du gaz piégé dans la glace.

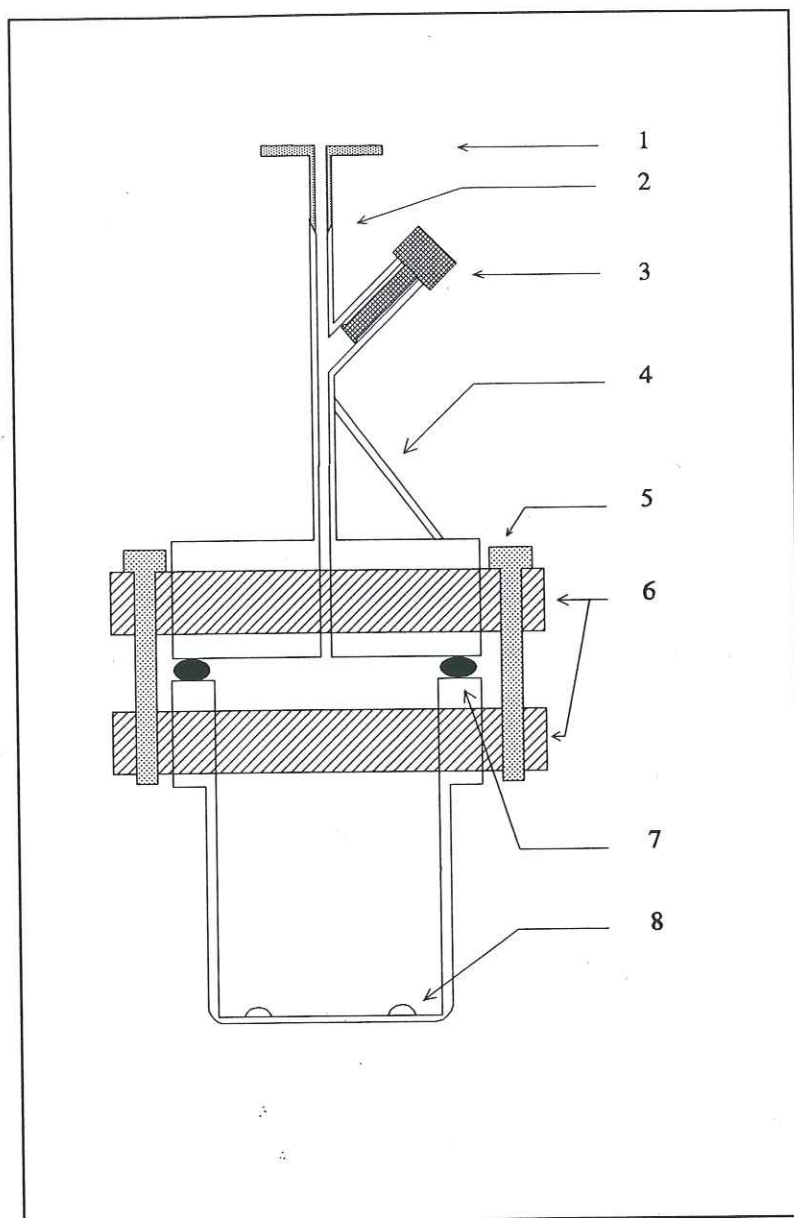
#### 2.2.1. Tests sur différentes cellules en verre.

Les premiers essais de fusion-regel ont été réalisés avec une des cellules en verre qui servaient jusqu'alors au LGGE pour l'analyse du méthane dans les bulles d'air de la glace (Chappellaz, 1990). Pour fermer la cellule, les bords rodés du récipient sont enduits de graisse à vide, qui, en contact avec le couvercle assure l'étanchéité de la cellule dès que celle-ci est vidée.

Des tests pour lesquels la gamelle ne contenant ni gaz ni glace reste en vide statique pendant une heure (temps minimum requis pour le cycle de fusion-regel d'un échantillon d'environ 40 g) montrent clairement une production de CO qui augmente suivant la quantité de graisse utilisée. Cette quantité n'étant pas reproductible d'une manipulation à l'autre, il est impossible de soustraire une contamination par la graisse au résultat final, d'où la conception d'une autre technique de fermeture avec une nouvelle gamelle en verre.

Deux récipients ont été fabriqués (verrerie Pignat) avec des volumes de  $136 \pm 1$  cc pour la gamelle 1, et  $100 \pm 1$  cc pour la gamelle 2 (figure III.6). La base de ces cellules est rodée et parfaitement plane afin d'assurer un bon contact avec le frigatron. Trois petits dômes de verre créent un espace d'1 mm environ entre le cube de glace et le fond de la cellule (gamelle 2 uniquement) pour mieux sublimer la glace à la base de l'échantillon.

La fermeture de ces cellules est assurée par un fil d'indium de 1mm de diamètre aplati entre la portée et le couvercle du récipient grâce à deux brides vissées sur chacun des éléments en verre. Le couvercle est surmonté d'une vanne SVT, d'un raccord verre-métal et d'un raccord Leybold afin d'être fixé à la ligne d'analyse du CO bâtie en inox.



1 : raccord Leybold

3 : vanne d'arrêt SVT

5 : écrou

7 : joint d'indium posé sur la portée de la cellule

2 : raccord verre-métal

4 : barre de soutien en verre

6 : bride de serrage

8 : dôme de verre isolant le cube de glace du fond de la cellule

**Figure III.6** : schéma de la cellule en verre utilisée pour le dosage du CO des bulles d'air piégées dans la glace.

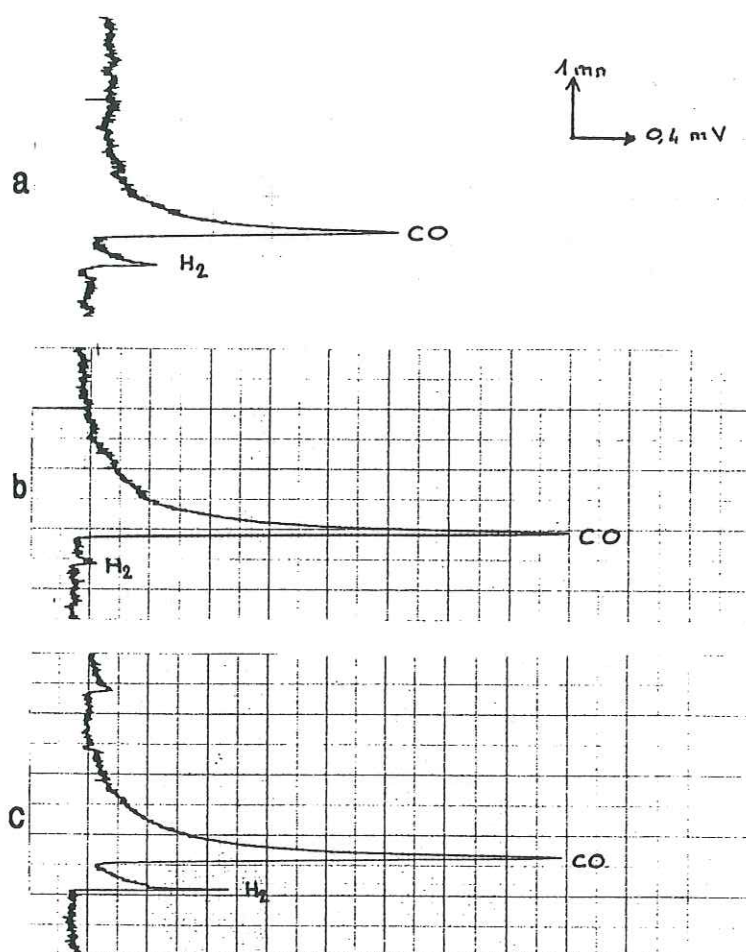
### 2.2.2. Préparation de l'échantillon.

En chambre froide, un cube de glace d'environ 50 cc est découpé, à l'aide d'une scie à ruban, au centre d'une carotte afin de s'affranchir de toute contamination liée à une pollution externe de la carotte. L'échantillon est ensuite pesé avec une précision de l'ordre du centigramme, et introduit dans la cellule en verre. Le joint d'indium est posé sur la portée de la gamelle, et aplati par le couvercle après serrage des deux brides. Afin de reproduire le même couple de serrage d'une manipulation à l'autre, les écrous sont vissés avec une clé dynamométrique qui assure un couple de serrage de 0,2 m.Kg.

En dehors de la chambre froide, la gamelle entourée d'un isolant est mise sur la plaque du frigatron à  $-45^{\circ}\text{C}$ , et connectée à l'ensemble de la ligne d'analyse en position de pompage. Après 40 mn de pompage, et vérification de l'étanchéité du système par contrôle de la pression pendant deux minutes de statique, le récipient contenant l'échantillon de glace est plongé dans un bain-marie. Au bout d'une quinzaine de minutes, l'échantillon est complètement fondu; la base de la gamelle est alors enduite de graisse silicone pour assurer un bon contact avec le frigatron, et le regel commence. Comme le CO est aussi soluble dans l'eau que l'azote ou l'oxygène, un regel lent pour recueillir le maximum de gaz dissous dans l'eau de fusion n'est pas indispensable. Le frigatron est donc réglé sur sa puissance maximale pour obtenir le plus rapidement possible (environ 50 mn) le regel de l'échantillon, et une température suffisamment basse (plaque du frigatron à  $-40^{\circ}\text{C}$ ), pour réduire la quantité de vapeur d'eau envoyée dans la colonne de séparation des gaz au cours de l'injection.

Une partie du gaz accumulé dans le volume mort de la gamelle est introduite par simple détente dans la boucle d'injection, puis injectée dans la colonne chromatographique par manoeuvre de la vanne six voies. Des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de différents gaz et d'un échantillon de glace naturelle sont donnés figure III.7. Afin d'augmenter la précision expérimentale, trois détentes sont effectuées pour chaque échantillon.





**Figure III.7 :** chromatogrammes pour trois gaz différents

a : 65 mmHg de gaz extrait de glace naturelle (D10)

b : 55,12 mmHg de gaz étalon (216 ppbv)

c : 65,04 mmHg d'air du laboratoire dilué dans un mélange 80% $N_2$ -20% $O_2$  (159 ppbv).

### 2.2.3. Les différents tests d'expérimentation de la nouvelle cellule en verre.

Plusieurs séries de tests ont été réalisées afin de déterminer dans quelle mesure la technique de dosage décrite plus haut introduit une contamination en CO.

#### → Tests avec gaz étalon uniquement :

Dans un premier temps, du gaz étalon est introduit dans la cellule en verre. Cette dernière reste en statique pendant environ une heure (temps requis pour un cycle fusion-regel). Suivant les tests, la gamelle peut également être soumise à un chauffage dans un bain marie, puis à un refroidissement sur la plaque du frigatron afin de simuler au mieux les conditions d'analyse d'un échantillon de glace naturelle.

Pour les premiers essais, le gaz dosé après une heure de statique est plus concentré en CO que le gaz initialement introduit de près de 10 %, ce pourcentage diminuant au fil des tests. En général, les premiers résultats que la gamelle fournit après plusieurs jours de non fonctionnement ne sont pas reproductibles; il faut une sorte de "rodage" de la gamelle avant de retrouver des résultats similaires d'un essai à l'autre. De plus, après fabrication ou réparation d'une cellule, il est indispensable de conditionner le récipient maintenu sous vide en le chauffant à approximativement 60°C pendant une nuit.

Après plusieurs essais, les tests avec du gaz étalon montrent des résultats à peu près reproductibles avec de 0 à 4 % de contamination (tableau III.8).

P injectée (mmHg)	53,52	~ 40	55,27	55,76	56,28
contamination (%)	0,2	3,5	1,2	3,8	0,1
précision (%)	1,7	2,9	3,3	4,2	2,9

**Tableau III.8 :** résultats des tests avec gaz étalon dans une cellule en verre

P injectée : pression de gaz étalon injecté dans la cellule en verre.

contamination : pourcentage du CO initial produit lors du test.

précision : précision expérimentale par rapport à la concentration initiale.

La production de CO observée est le plus souvent inférieure à la précision expérimentale. On peut donc considérer qu'il n'y a pas d'interaction significative entre parois de la cellule et gaz susceptible de modifier les teneurs en CO lors d'un cycle de fusion-regel.

→ *Tests avec de la glace sans bulle.*

Avec la glace sans bulle, trois séries de tests différents sont réalisées :

- Première série : fusion regel sous vide.

Deux tests ont été réalisés en faisant fondre et regeler sous vide un cube de glace. A l'ouverture de la vanne SVT de la cellule, de la vapeur d'eau est détendue dans la boucle d'injection. Il s'en suit une quasi inexistence de production de CO lors de tels essais puisque la hauteur du pic de CO obtenue sur le chromatogramme est pratiquement identique à celle d'un blanc de la ligne pour l'un des tests, et très légèrement supérieure pour le second. D'après ces deux essais, on peut considérer qu'il n'y a pas d'interaction entre parois de la cellule et eau de fusion de la glace sans bulle susceptible de changer les teneurs en CO lors d'un cycle de fusion -regel.

Lors d'autres tests similaires, mais en utilisant un bain marie plus chaud, des mouvements très brusques du glaçon engendrent une grande agitation de l'eau de fusion, éclaboussant parfois le couvercle et la vanne SVT de la cellule. Dès que la glace est totalement fondue, l'eau s'immobilise. Une telle agitation de l'eau n'est observée que lors de fusions sous vide, et entraîne une production de CO cependant trop faible pour être quantifiée.

- Seconde série : gaz et glace en statique.

Un cube de 53 g de glace sans bulle est déposé dans la cellule, puis recouvert par 50 mmHg de gaz étalon après 40 mn de pompage. La cellule posée sur le frigatron est ensuite laissée en statique pendant une heure sans fonte ni regel de la glace. Le gaz de la cellule est ensuite dosé en CO, et on obtient une différence avec la teneur initiale de seulement 0,2 %, la précision expérimentale étant de 8,8 %. On en déduit qu'il n'y a pas d'interaction entre gaz et glace sans bulle au cours de ce temps d'équilibre pouvant générer ou détruire



du CO.

- Troisième série : fusion regel de glace additionnée d'un gaz de concentration connue (216ppbv).

Un cube de glace sans bulle est déposé dans la cellule en verre. Après 40 mn de pompage sur l'échantillon, une quantité du gaz de concentration en CO connue est injectée au dessus de l'échantillon de glace avant qu'il ne soit fondu puis regelé. Les résultats du dosage en CO du gaz recueilli après le cycle de fusion regel sont donnés dans le tableau III.9.

La teneur en CO après fusion regel de la glace est plus importante que celle du gaz initialement utilisé. Cette différence de concentration correspond à des pourcentages de contamination de 16,6 à 26,9 % avec une moyenne à 23 % pour les cellules 1, 1ter, et 2 (les gamelles 1bis et 1ter correspondent à la gamelle 1 après une première ou une seconde réparation). Pour la gamelle 1bis, la contamination s'échelonne entre 27,4 et 29,1 %, ces pourcentages légèrement plus élevés pouvant être liés à une différence de conditionnement de la cellule lorsqu'elle revient de chez le fabricant.

Lors d'un essai, l'échantillon est resté à l'état liquide toute une nuit. Après regel, le dosage du gaz indique une concentration en CO supérieure à dix fois la concentration initiale. La production de CO par la fusion et le regel de glace sans bulle en présence de gaz est donc pratiquement la même pour tous les tests tant que le protocole expérimental normal est respecté; si l'échantillon est plus longtemps en phase aqueuse, davantage de CO est produit.

Pour tous les tests on a donc une génération de CO qui proviendrait d'une interaction entre gaz et eau de fusion de la glace sans bulle, cette production étant à peu près équivalente d'un test à l'autre tant que l'on procède suivant le protocole expérimental classique. Une telle génération de CO pourrait être liée à une activité microbiologique, à la photolysé de formaldéhyde ou à la dégradation de matière organique dans l'eau: ces hypothèses sont développées plus amplement dans le paragraphe suivant.

N	Teneur en CO initiale (ppbv)	Masse de glace (g)	Pression totale (mmHg)	Teneur en CO pour chaque détente (ppbv) $C \pm \Delta C$	Concentration moyenne (ppbv) $C_{\text{moyen}} \pm \Delta C_{\text{moyen}}$	Concamination (%)
1	216	44,11	46,52 35,9 28,04	266 $\pm$ 7 262 $\pm$ 7 264 $\pm$ 11	264 $\pm$ 5	22,2 $\pm$ 4,5
1	216	48,55	45,26 34,99 27,15	270 $\pm$ 10 269 $\pm$ 12 270 $\pm$ 17	270 $\pm$ 7	24,9 $\pm$ 3,2
1	216	48,43	46,63 35,4 27,2*	269 $\pm$ 16 270 $\pm$ 20 249 $\pm$ 30	264 $\pm$ 12	22,2 $\pm$ 5,5
1	216	52,86	42,8 32,74 25,13	265 $\pm$ 7 273 $\pm$ 8 269 $\pm$ 12	269 $\pm$ 5	24,4 $\pm$ 2,2
1bis	216	55,39	39,30 30,75 24,15	269 $\pm$ 8 289 $\pm$ 10 282 $\pm$ 15	279 $\pm$ 6	29,1 $\pm$ 2,9
1bis	216	56,27	43,27 33,36 25,8	277 $\pm$ 8 279 $\pm$ 9 273 $\pm$ 12	277 $\pm$ 5	28,1 $\pm$ 2,4
1bis	216	54,47	42,33 32,87 25,74	272 $\pm$ 12 276 $\pm$ 15 280 $\pm$ 21	275 $\pm$ 8	27,4 $\pm$ 3,9
1ter	216	42,31	50,93 40,82 33,01	249 $\pm$ 15 255 $\pm$ 17 253 $\pm$ 22	252 $\pm$ 10	16,7 $\pm$ 4,7
1ter	216	53,78	48,92 38,02 29,94	275 $\pm$ 7 270 $\pm$ 7 271 $\pm$ 10	272 $\pm$ 4	26 $\pm$ 2
1ter	216	50,89	45,53 35,82 26,61	266 $\pm$ 14 267 $\pm$ 16 266 $\pm$ 22	266 $\pm$ 10	23,3 $\pm$ 4,6
1ter	216	55,82	44,07 34,75 27,44	249 $\pm$ 10 266 $\pm$ 13 257 $\pm$ 19	257 $\pm$ 8	18,8 $\pm$ 3,6
1ter	216	57,35	32,24 33,92 26,66	267 $\pm$ 9 264 $\pm$ 11 252 $\pm$ 16	262 $\pm$ 7	21,3 $\pm$ 3,1
2	216	35,43	43,37 31,67 23,57*	255 $\pm$ 16 248 $\pm$ 20 233 $\pm$ 37	252 $\pm$ 12	16,6 $\pm$ 6,7
2	216	44,86	44,58 30,16 20,99	257 $\pm$ 7 263 $\pm$ 10 274 $\pm$ 19	263 $\pm$ 6	21,6 $\pm$ 2,8
2	216	45,03	36,82 26,21	270 $\pm$ 7 279 $\pm$ 9	274 $\pm$ 5	26,9 $\pm$ 2,5
2	216	46,59	37,22 26,32 18,67	270 $\pm$ 9 260 $\pm$ 12 287 $\pm$ 19	271 $\pm$ 7	25,3 $\pm$ 4
2	216	45,9	36,30	273 $\pm$ 11	273 $\pm$ 11	25,6 $\pm$ 4
2	216	42,02	55,97 39,86 28,47*	271 $\pm$ 15 238 $\pm$ 24 284 $\pm$ 39	257 $\pm$ 13	19,1 $\pm$ 6,1
2	216	47,03	39,20 26,64 18,39	267 $\pm$ 8 276 $\pm$ 13 287 $\pm$ 23	274 $\pm$ 8	26,9 $\pm$ 3,5

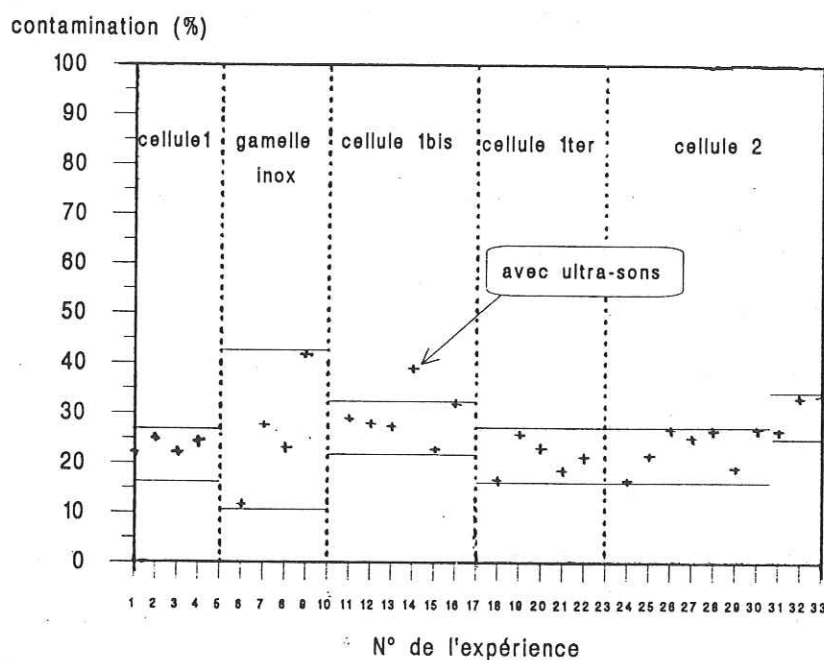
**Tableau III.9** : résultats des tests de contamination avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule en verre N.

\* : détentes non prises en compte dans les calculs de concentration moyenne et de contamination.

### 3. Origine de la contamination.

Divers types de tests avec glace sans bulle et gaz de concentration connue ont été réalisés afin d'essayer de comprendre la provenance de la contamination observée.

La figure III.8 représente le pourcentage de contamination observé pour les différents tests sur la contamination, ainsi que ceux résultant des essais avec glace sans bulle et gaz étalon pour les différentes cellules en verre.



**Figure III.8 :** résultats des tests de contamination pour différentes cellules  
 expériences 31 à 33 : gaz à 159 ppbv de CO  
 autres expériences : gaz à 216 ppbv de CO.

#### 3.1. Tests sur la contamination.

Dans un premier temps, le protocole expérimental est modifié afin de connaître l'influence de certains paramètres. Dans un deuxième temps, le gaz de concentration connue utilisé au cours des essais est différent du gaz étalon à 216 ppbv de CO pour



tenter d'expliciter le rôle de la teneur initiale en CO sur la contamination finale observée.

### 3.1.1. Tests avec modification du protocole expérimental.

Dans le but de réduire la contamination observée systématiquement pour les tests avec glace sans bulle et gaz étalon, deux modifications du protocole expérimental ont été envisagées :

- Utilisation d'un bain à ultra-sons.
- Cycle de fusion-regel réalisé à l'obscurité.

→ Bain à ultra-sons :

La cellule 1bis contenant de la glace sans bulle fondue du gaz étalon à 216 ppbv est plongée une minute dans un bain à ultra-sons avant le regel. Pour ce test, nous avons utilisé comme joint de fermeture de la cellule un fil d'indium de 1,5 mm de diamètre (au lieu de 1 mm), et le couple de serrage exercé est de 0,3 m.Kg (au lieu de 0,2 m.Kg) afin de s'assurer de la bonne étanchéité de la cellule malgré les vibrations du bain à ultra-sons.

Après regel, le dosage du gaz obtenu montre une contamination nettement plus importante (~ 40 %) que pour les tests effectués selon le protocole expérimental normal (tableau III.10 et figure III.8 expérience n° 14).

N	Teneur en CO initiale (ppbv)	Masse de glace (g)	Pression totale (mmHg)	Teneur en CO pour chaque détente (ppbv) $C \pm \Delta C$	Concentration moyenne (ppbv) $C_{\text{moyen}} \pm \Delta C_{\text{moyen}}$	Contamination (%)
1bis	216	52,18	41,52 32,67 25,81	299 ± 15 298 ± 17 307 ± 23	300 ± 10	39,1 ± 4,7

**Tableau III.10 :** résultat du test de contamination avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule en verre N, en utilisant un bain à ultra sons.

→ Obscurité :

La matière organique dissoute dans l'eau génère du monoxyde de carbone par réaction photochimique (Wilson et al., 1970; Mopper et al., 1991). Du CO pourrait également être produit par photolyse de formaldéhyde (Galbally, 1972). Afin de déterminer si ce processus influe sur la contamination observée, deux essais ont été réalisés à l'obscurité à l'aide d'une feuille d'aluminium entourant parfaitement la cellule 1bis pendant toute la durée de fusion de glace sans bulle recouverte de gaz étalon. Durant le regel, le récipient entouré de l'isolant et de la feuille d'aluminium, est également à l'obscurité.

Le dosage du gaz résultant montre des pourcentages de contamination de 22,8 et 32,1 %, ces deux valeurs encadrant les pourcentages obtenus avec la cellule 1bis dans les conditions normales d'expérimentation (tableau III.11 et figure III.8 expériences n° 15 et 16).

N	Teneur en CO initiale (ppbv)	Masse de glace (g)	Pression totale (mmHg)	Teneur en CO pour chaque détente (ppbv) $C \pm \Delta C$	Concentration moyenne (ppbv) $C_{\text{moyen}} \pm \Delta C_{\text{moyen}}$	Contamination (%)
1bis	216	50,53	49,81 36,66 30,75	262 $\pm$ 11 253 $\pm$ 13 287 $\pm$ 17	265 $\pm$ 7	22,8 $\pm$ 3,4
1bis	216	53,63	44,03 34,73 27,42	287 $\pm$ 13 282 $\pm$ 14 287 $\pm$ 19	285 $\pm$ 9	32,1 $\pm$ 4

Tableau III.11 : résultats des tests avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule N, et réalisées à l'obscurité.

D'après ces deux tests, la lumière n'influe donc pas sur la teneur en CO de l'échantillon. Toutefois, l'eau utilisée pour la fabrication de la glace sans bulle ne contient vraisemblablement pas la même quantité de matière organique ou de formaldéhyde que la glace naturelle, et, comme nous le verrons plus bas, du CO pourrait être produit dans l'eau de fusion d'un échantillon naturel.

### 3.1.2. Tests avec des gaz de différentes concentrations connues.

→ Tests avec un gaz à 159 ppbv :

A travers trois essais avec de la glace sans bulle, et du gaz à 159 ppbv, on observe également des pourcentages de contamination proches les uns des autres quelle que soit la quantité de gaz utilisée, mais légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le gaz étalon (tableau III.12 et figure III.8 expériences n° 31 à 33). Le pourcentage de contamination est donc stable pour chaque type de gaz étudié, mais pourrait être variable suivant la concentration du gaz.

Teneur en CO initiale (ppbv)	Masse de glace (g)	Pression totale (mmHg)	Teneur en CO pour chaque détente (ppbv) $C \pm \Delta C$	Concentration moyenne (ppbv) $C_{moyen} \pm \Delta C_{moyen}$	Contamination (%)	Contamination ( $10^{-12}$ mol) $N_{cont}$
159	48,32	40,75 27,07 18,22'	204 $\pm$ 11 197 $\pm$ 19 147 $\pm$ 41	201 $\pm$ 10	26,5 $\pm$ 6,3	6,22 $\pm$ 2,61
159	47,98	55,91 37,66 25,6	208 $\pm$ 5 211 $\pm$ 7 221 $\pm$ 13	212 $\pm$ 4,2	33 $\pm$ 2,6	10,9 $\pm$ 1,78
159	44,72	48,55 33,79 23,7	206 $\pm$ 9 215 $\pm$ 13 223 $\pm$ 22	212 $\pm$ 8	33,6 $\pm$ 4,8	10,4 $\pm$ 2,41
-0	40	62,42 44,97 32,42	37 $\pm$ 5 36 $\pm$ 7 41 $\pm$ 10	37 $\pm$ 4	$\infty$	10,1 $\pm$ 2,61
-0	48,5	66,47 45,11	37 $\pm$ 6 31 $\pm$ 9	34 $\pm$ 5	$\infty$	8,66 $\pm$ 2,87

Tableau III.12: résultats des tests de contamination avec glace sans bulle et gaz de 0 et 159 ppbv de CO dans la cellule en verre 2.

\* : détente non prise en compte dans le calcul de concentration moyenne et de contamination.

→ Tests avec le gaz vecteur :

Par simple permutation de position de la vanne six voies, le gaz vecteur inclus dans la boucle d'injection est détendu dans la cellule en verre contenant de la glace sans bulle. La répétition de cette manoeuvre conduit à l'obtention d'une pression de 80 à 90 mmHg de gaz vecteur dans le récipient.

Après la fusion puis le regel, le dosage du gaz dans la cellule montre une quantité de CO de 10,1 et 8,66  $10^{-12}$  mol alors que la concentration initiale était nulle (tableau III.12).



### 3.2. Production de CO dans l'eau de fusion de l'échantillon.

#### 3.2.1. *Production de CO par dégradation photochimique de matière organique dissoute.*

Plusieurs études ont montré que le carbone organique dissous dans l'eau peut être dégradé photochimiquement par le soleil en monoxyde de carbone (Wilson et al., 1970; Valentine et Zepp, 1990; Mopper et al., 1991).

Les tests avec de la glace sans bulle et du gaz étalon conduisent à une contamination constante que la phase liquide de l'échantillon soit ou non à l'obscurité. La généralisation de ce résultat à la glace naturelle est délicate dans la mesure où la quantité de matière organique n'est probablement pas la même dans la glace naturelle que dans la glace sans bulle issue d'une eau distillée. La prédominance de matière organique dans la glace naturelle est incertaine puisque lors de la fabrication de la glace sans bulle, l'eau distillée est en contact direct avec l'air libre, favorisant les échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère de la chambre froide riche en matière organique.

Y-a-t'il une quantité suffisante de matière organique dans la glace pour influencer la teneur en CO? Les acides organiques et en particulier les acides acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et formique ( $\text{HCOOH}$ ), sans en constituer un traceur, peuvent toutefois nous renseigner sur la quantité de matière organique contenue dans les carottes de glace polaire.

Il semble que les acides organiques présents dans les gouttelettes nuageuses soient mal repris par les cristaux de neige, les acides repassant en phase gazeuse au moment de la croissance des cristaux (Maupetit, 1992), d'où l'observation de très faibles valeurs en acide organique dans des neiges de région alpine.

D'autre part, la température atmosphérique du site d'échantillonnage pourrait jouer un rôle au niveau de la reprise de l'acide formique par la précipitation (Feniet, 1990) : en des sites de température moyenne très faible, il n'y a pas trace d'acide formique dans les échantillons.

Ces deux observations nous révèlent donc des teneurs très faibles en certains acides organiques; toutefois, nous disposons à l'heure actuelle de trop peu d'information sur les teneurs en carbone organique dans les carottes polaires pour pouvoir évaluer l'influence

de la matière organique sur nos mesures de CO.

### 3.2.2. Production de CO par photolyse de formaldéhyde.

Des mesures de l'eau de pluie indiquent une sursaturation de la teneur en CO par rapport à la concentration atmosphérique (Swinnerton et al., 1971; Seiler, 1974). Cette sursaturation pourrait provenir de la photolyse de formaldéhyde par les rayons UV (Galbally, 1972) : en considérant une concentration moyenne de 0,6 mg/l de formaldéhyde dans l'eau de pluie, l'estimation par un modèle de la teneur en CO dissous dans les gouttes d'eau est en accord avec les observations (2 à 180 mg CO / l).

Lors de nos tests avec gaz étalon et glace sans bulle, nous observons une contamination systématique d'environ 50 ppbv, soit  $50 \cdot 10^{-9}$  litre de CO par litre de gaz. Dans les conditions naturelles, un litre de gaz est piégé dans environ dix litres de glace (Raynaud, communication personnelle); la contamination est donc de  $5 \cdot 10^{-9}$  litre de CO par litre de glace, soit 6,25 ng CO / l, ce qui correspond à une teneur en CO inférieure de 6 à 7 ordres de grandeur à la teneur calculée par Galbally (1972) pour 0,6 mg/l de formaldéhyde.

Des mesures de formaldéhyde (Staffelbach et al., 1991) ont été réalisées sur des carottes de glace provenant de Due 3, au sud du Groenland (65°11'N, 43°50'W), et de Byrd Station en Antarctique (79°59'S, 120°01'W). Les teneurs de HCHO obtenues sont d'environ 0,1 à 5 ppb (ng de HCHO par g d'eau). Les valeurs les plus faibles sont observées pour le dernier maximum glaciaire (0,1 à 0,5 ppb), les valeurs les plus élevées correspondent au XX<sup>ième</sup> siècle (5ppb), et les teneurs pour l'holocène pré-industriel sont de 1 à 3 ppb.

Une valeur moyenne de 3 ppb de HCHO dans la glace correspond, compte tenu de la masse molaire moléculaire du formaldéhyde, à une teneur d'environ 4 ng/l. Ce chiffre est très inférieur (de 5 ordres de grandeur) au 0,6 mg/l de formaldéhyde que Galbally utilise dans son modèle (1972). Ainsi, le formaldéhyde contenu dans la glace naturelle pourrait aboutir, par photolyse, à une formation de CO d'un ordre de grandeur proche de celui de



la contamination observée au cours de nos tests.

Nos tests de contamination ont été effectués avec de la glace sans bulle synthétisée au laboratoire. Ne connaissant pas la teneur en formaldéhyde de cette glace, nous ne pouvons pas conclure à une formation de CO par photolyse de formaldéhyde dans notre échantillon, d'autant plus que, comme nous l'avons vu précédemment, la contamination semble indépendante de la lumière. Par contre, le formaldéhyde de la glace naturelle pourrait être à l'origine d'une faible production de CO dans l'eau de fusion des échantillons.

### 3.2.3. *Production de CO par activité de microorganismes.*

Les mesures réalisées dans l'eau de pluie montrent que si la teneur en CO dissous dans les gouttes d'eau est plus faible pendant la nuit qu'en journée, l'eau de pluie n'en reste pas moins sursaturée d'un facteur 16 à 105 (Swinerton et al., 1971). Ces mesures de CO dans l'eau de pluie ne peuvent donc s'expliquer qu'en incluant un processus aboutissant à la production de CO indépendamment des radiations solaires. Une telle génération de CO pourrait être liée à l'activité de microorganismes transportés dans l'atmosphère par des embruns et des poussières (Seiler, 1974).

De nombreuses études ont mis en évidence la présence de poussières et d'aérosols marins dans des carottes de glace polaire (De Angelis et al., 1987; Legrand et al., 1988). Ces poussières d'origine continentale seraient constituées de divers aluminosilicates et d'aérosols volcaniques (Petit et al., 1990). Les régions arides ou semi-arides des trois continents de l'hémisphère sud ainsi que les côtes rocheuses de l'Antarctique représenteraient, par leur exposition au vent et à l'érosion, une source potentielle de poussières en Antarctique (Mounier, 1988). Si ces poussières et les aérosols marins peuvent transporter des microorganismes sur les pôles, il pourrait effectivement y avoir production de CO dans l'eau de fusion des échantillons naturels. Cependant, étant donnée la gamme de température rencontrée sur les calottes polaires, la quantité de microorganismes ne doit pas y être abondante. Par contre, la glace sans bulle, et surtout les différents gaz étalon utilisés, devraient contenir d'avantage de microorganismes, et une



activité microbiologique dans l'eau de fusion pourrait expliquer la production de CO observée systématiquement lors des tests avec glace sans bulle et gaz étalon.

#### 4. Calcul de la concentration.

En regard des différents tests présentés ci-dessus, le calcul de la concentration de CO dans des échantillons de glace naturelle est issu d'un étalonnage des mesures auxquelles sont soustraites des corrections liées à la contamination systématique observée.

Les différents calculs sont exposés en détail dans l'annexe D.

##### 4.1. Étalonnage et précision expérimentale.

Un étalonnage est effectué avant le passage de chaque échantillon en injectant des pressions  $P_{\text{ét}}$  du gaz étalon de concentration  $C_{\text{ét}}$  dans la gamme de pressions partielles de CO attendues. A chaque  $P_{\text{ét}}$  correspond une hauteur du pic  $h_{\text{ét}}$  sur le chromatogramme permettant de construire la courbe d'étalonnage  $h_{\text{ét}} = f(P_{\text{ét}})$ . Lors de l'analyse, la pression  $P_i$  de gaz injecté est lue au Barocel, et la hauteur  $h_i$  du pic correspondant sur le chromatogramme est également relevée. La courbe d'étalonnage associée à  $h_i$ , pris comme équivalent à  $h_{\text{ét}}$ , la pression  $P_{\text{ét}}$ ; on obtient donc la concentration  $C$  de l'échantillon en CO :

$$C = \frac{P_{\text{ét}}}{P_i} \times C_{\text{ét}}$$

L'erreur expérimentale faite sur le calcul de la concentration est alors :

$$\Delta C = \left[ \frac{S_p \times t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{P_{\text{ét}}} + \frac{\Delta P_i}{P_i} \right] \times C$$

où  $S_p$  est une estimation de la variance de  $P_{\text{ét}}$ ,  $t_{1-\alpha/2}^{N-2}$  est la variable de Student à  $N-2$  degrés

de liberté pour N points d'étalonnage, et au niveau de confiance 95 % ( $1-\alpha/2 = 0,975$ ),  $\Delta P_i$  est l'erreur faite sur la lecture de la pression totale.

Le calcul de la concentration et de la précision expérimentale est donné plus en détail en annexe D.

La précision expérimentale était d'environ 6 à 25 ppbv pour les deux premières détentes, avec une tendance à l'augmentation jusqu'au 10 juin 92, date à laquelle la lampe UV du détecteur a été changée, diminuant le bruit de fond d'un facteur trois sans atténuation du signal. La précision expérimentale est alors de 3 à 15 ppbv (sur les deux premières détentes également), l'étalonnage étant beaucoup moins dispersé.

La troisième détente est toujours moins précise que les deux premières car la pression injectée est plus faible. Dans certains cas, cette troisième détente n'est pas assez précise pour améliorer la précision globale de la mesure : elle n'est alors prise en compte ni pour le calcul de la concentration finale, ni pour la détermination de la précision expérimentale.

Pour chaque échantillon, trois détentes successives donnent trois concentrations de CO. Afin de donner plus de poids aux mesures les plus précises, la valeur retenue finalement est une moyenne pondérée des pressions totales de chaque injection :

$$C_{\text{final}} = \frac{P_1 C_1 + P_2 C_2 + P_3 C_3}{P_1 + P_2 + P_3}$$

où  $P_i$  et  $C_i$  sont respectivement la pression de gaz injectée, et la concentration de CO pour la détente i. La précision expérimentale finale est également proportionnelle à une moyenne de toutes les précisions pondérées des pressions partielles :

$$\Delta C_{\text{final}} = \frac{\sum P_i \Delta C_i}{\sum P_i} \times \frac{1}{(N)^{1/2}}$$

où  $\Delta C_i$  est la précision expérimentale de la  $i^{\text{ème}}$  des N détentes.



#### 4.2. Le gaz étalon.

Un cylindre de six litres en acier inoxydable électro-poli, préalablement vidé pendant quatre heures, a été rempli le 2/08/91 d'environ trois bars d'air prélevé à Revel, commune située à une quinzaine de kilomètres au nord-est de Grenoble et à six cent mètres d'altitude (lieu supposé peu contaminé localement). C'est ce cylindre qui nous a ensuite servi de gaz étalon pour toutes les analyses.

Le dosage en CO de ce cylindre a été réalisé à partir de deux autres cylindres de concentration en CO connue (respectivement 270 et 413 ppbv), l'un ayant été mesuré à l'institut pour la chimie de Jülich (RFA) quelques jours plus tôt, le second ayant été calibré par rapport à un étalon du laboratoire d'aérologie de Toulouse. D'après les concentrations obtenues pour les différents dosages (tableau III.13), la concentration retenue est de  $216 \pm 3,5$  ppbv.

	Calibration par rapport à Jülich		Calibration par rapport à Toulouse
Date	30/12/91	06/01/92	14/01/92
Teneur en CO (ppb)	$223,3 \pm 5,9$	$212,1 \pm 8,6$	$214,8 \pm 3,8$

Tableau III.13 : concentration en ppbv de CO de l'étalon utilisé : mesures par rapport à deux laboratoires différents, et à des dates différentes.

Afin de savoir si le gaz étalon ainsi constitué évolue dans le cylindre, la teneur en CO de l'un des échantillons de glace naturelle analysés (carotte de D10, Antarctique) a été dosée lors de chacune des trois séries de mesures effectuées, soit en janvier (série 1), avril-mai (série 2), et juin 1992 (série 3). Entre janvier et mai, les concentrations de CO obtenues avec la carotte de D10 sont similaires; l'étalon ne semble donc pas avoir évolué entre ces deux périodes. Par contre en juin 92 la valeur obtenue est plus faible de 9 à 64 ppbv, la quantité de CO aurait donc augmenté dans le cylindre. Afin de pouvoir comparer



les mesures entre les trois séries, un échantillon de deux des sites étudiés en avril-mai a été réanalysé en juin. On obtient effectivement pour ces deux sites des concentrations plus faibles de 6 à 60 ppbv en juin qu'en avril-mai.

#### 4.3. Calcul de la contamination.

D'après différents tests décrits plus haut, le pourcentage de contamination, s'il est approximativement constant pour un gaz donné, varie toutefois suivant la concentration en CO du gaz utilisé (ce pourcentage devient très grand pour le gaz vecteur dénué de CO à l'origine).

La contamination observée lors de tous les essais avec la cellule 2 a été calculée en pourcentage de la teneur en CO initiale, et en nombre de mole de CO produit (voir l'annexe D pour le détail du calcul). D'après le tableau III.14 où sont réunis tous les résultats, la contamination en nombre de mole est non seulement moins dispersée que la contamination en %, mais en plus, elle est en moyenne équivalente pour le gaz étalon le gaz à 159 ppb et le gaz vecteur, avec une contamination de  $8,79 \cdot 10^{-12} \pm 0,75 \cdot 10^{-12}$  mole, et une dispersion à  $2\sigma$  de  $2,75 \cdot 10^{-12}$  mol.

Par la suite, nous considérerons donc une contamination systématique de  $8,79 \cdot 10^{-12}$  mol qui sera retranchée à chaque résultat de dosage des échantillons de glace naturelle. Le calcul de la concentration corrigée ainsi que de la précision expérimentale correspondante sont détaillés en annexe D.

#### 5. Quelques mots sur l'hydrogène.

Si l'hydrogène n'a pas pu être quantifié lors de tous les tests, quelques observations qualitatives n'en demeurent pas moins possibles.

Le gaz étalon ne contient pas d'hydrogène détectable, mais après la fusion et le regel de glace sans bulle avec ou sans étalon, le gaz résultant une fois dosé montre un faible

N° expérience	1	2	3	4	5	6
$P_{\text{ét.inj.}}$ (mmHg)	53,9	55,1	48,96	48,54	48,29	72,05
M (g)	35,43	44,86	45,03	46,59	45,9	42,02
cont. (%)	$16,6 \pm 6,7$	$21,6 \pm 2,8$	$26,9 \pm 2,5$	$25,3 \pm 4$	$26,5 \pm 4$	$19,1 \pm 6,1$
N ( $10^{-12}$ mol)	$7,02 \pm 4,11$	$7,81 \pm 1,82$	$9,04 \pm 1,72$	$8,46 \pm 1,88$	$8,4 \pm 2,1$	$9,77 \pm 5,23$

N°expérience	7	8	9	10	11	12
$P_{\text{ét.inj.}}$ (mmHg)	53,38	73,53	63,15	80,54	89,33	51,79
M (g)	48,32	47,98	44,72	40	48,5	47,03
cont. (%)	$26,5 \pm 6,3$	$33 \pm 2,6$	$33,6 \pm 4,8$	$\infty$	$\infty$	$26,9 \pm 3,5$
N ( $10^{-12}$ mol)	$6,22 \pm 2,61$	$10,9 \pm 1,78$	$10,4 \pm 2,41$	$10,1 \pm 2,61$	$8,66 \pm 2,87$	$8,65 \pm 1,9$

Tableau III.14 : résultats des tests de détermination quantitative de la contamination avec glace sans bulle et gaz.

Expériences 1 à 6, et 12 : gaz étalon à 216 ppbv de CO.

Expériences 7 à 9 : gaz à 159 ppbv de CO.

Expériences 10 et 11 : gaz vecteur.

avec  $P_{\text{ét.inj.}}$  la pression de gaz injectée dans la cellule avant la fusion de la glace sans bulle,

M la masse de glace sans bulle utilisée,

cont. (%) le pourcentage de CO initial produit lors du test,

N le nombre de mole de CO produit lors du test.

pic d'hydrogène (figure III.7), pic cependant plus petit que celui observé pour une pression égale d'air du laboratoire.

De plus, si l'échantillon de glace utilisé est fracturé, le pic d'hydrogène devient important.

Une "grande" quantité d'hydrogène peut donc être liée à l'état douteux d'un échantillon, ou à un problème d'étanchéité de la ligne. Les résultats peu nombreux des tests pour lesquels la quantité d'hydrogène obtenue était importante n'ont donc pas été pris en compte pour l'étude du CO.

## 6. Conclusions et perspectives.

Les tests nous montrent :

- l'absence d'interaction entre gaz et parois de la cellule pouvant être à l'origine d'une production ou d'une perte de CO.

- L'absence d'interaction entre gaz et glace sans bulle pouvant modifier la teneur initiale en CO.

- Il n'y a pas ou peu d'interaction entre eau de fusion de la glace sans bulle et parois de la cellule en verre pouvant générer ou détruire du CO.

- Il existe une interaction entre gaz et eau de fusion de la glace sans bulle qui conduit à une contamination en CO peu variable quelque soit la concentration ou la quantité de gaz utilisée. Cette contamination d'autant plus importante que l'échantillon est longtemps en phase liquide n'est pas encore bien expliquée. Elle ne proviendrait pas d'une production de CO par réaction photochimique dans l'eau, mais pourrait être liée à une activité microbiologique dans l'eau en présence de gaz dissous (cf. III.3.6.), cette activité étant amplifiée par agitation de l'eau de fusion.

Les mesures seront probablement plus précises avec l'apport d'appareils nouveaux et plus performants que ceux utilisés jusqu'ici, et l'acquisition d'un standard plus fiable. De plus, quelques modifications du processus expérimental pourront peut être diminuer



sensiblement les risques de contamination tout en réduisant la durée des analyses.

#### 6.1. Prospectives pour l'appareillage.

Le four de chromatographe TBT Lambert sera remplacé prochainement par un chromatographe Varian 3300. La température de la colonne sera donc réglable au degré près indépendamment de la température du laboratoire! Cette précision permettra donc d'optimiser la forme du pic sur le chromatogramme, et ainsi d'améliorer la mesure. D'autre part, la température de la colonne restant parfaitement constante, l'étalonnage devrait être moins dispersé, et plus reproductible d'une analyse à l'autre.

L'acquisition d'un intégrateur ChromJet de Spectra-Physics permettra de mesurer le pic en surface plutôt qu'en hauteur, avec ainsi possibilité d'augmentation de la précision expérimentale.

#### 6.2. Prospectives relatives au standard.

Les étalons disponibles dans le commerce ont des teneurs en CO de l'ordre de la dizaine de ppmv. Pour obtenir un étalon fiable et compatible avec les faibles concentrations que nous mesurons, il faut diluer un étalon primaire dans de l'air synthétique 80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub>.

L'étalon primaire doit être stocké dans un container en acier à une pression de plus de 20 bars. En effet, d'après Seiler et al. (1984), les standards de plus de 5 ppmv sont stables tant que la pression du container ne descend pas en dessous de 20 bars, mais risquent d'évoluer à une pression plus basse.

Le LGGE doit donc se doter d'un standard primaire, et d'une ligne de dilution munie de deux capteurs capables de mesurer des pressions de l'ordre de la dizaine de bars à 10<sup>-2</sup> près, et de l'ordre de la centaine de millibar à 10<sup>-2</sup> près.

Enfin, un nouveau système de climatisation maintiendra non seulement la température constante dans le laboratoire, mais surtout empêchera la pièce d'atteindre des températures estivales proches de 35 °C, de telles températures étant nuisibles à tout l'appareillage électronique (et à l'expérimentateur!!).

### 6.3. Prospectives analytiques.

Afin de diminuer les risques de contamination, il serait peut être utile de réaliser quelques tests en préparant l'échantillon de glace en chambre sans poussière.

De plus, dans le but de réduire au maximum la durée de manipulation, ainsi que la le temps où l'échantillon est à l'état liquide, il serait intéressant de regeler l'échantillon de glace en utilisant une plaque en cuivre munies de tubes (également en cuivre) plongés dans un dewar rempli d'azote liquide.

Par ailleurs, dans le but de mieux comprendre l'origine de la contamination systématiquement observée, il serait intéressant de réaliser les deux types d'expériences suivantes :

- Expériences de dosage d'échantillons naturels en l'absence de lumière.
- Expériences avec introduction de chloroforme dans l'échantillon. En effet, le chloroforme a la particularité d'inhiber toute activité biologique. Ce type d'expérience pourrait donc mieux nous renseigner sur le rôle d'une activité biologique dans l'eau de fusion d'un échantillon de glace naturelle, ou de glace sans bulle additionnée de gaz de concentration connue.

## III. MESURE DU CO DES BULLES D'AIR PIEGEES DANS LES GLACES POLAIRES.

### 1. Choix des échantillons : localisation spatiale et temporelle.

Six échantillons sont choisis afin de couvrir une large gamme aussi bien temporelle que spatiale : dans ce travail des carottes d'âges divers en provenance d'Antarctique (figure III.9) ou du Groenland sont étudiées.

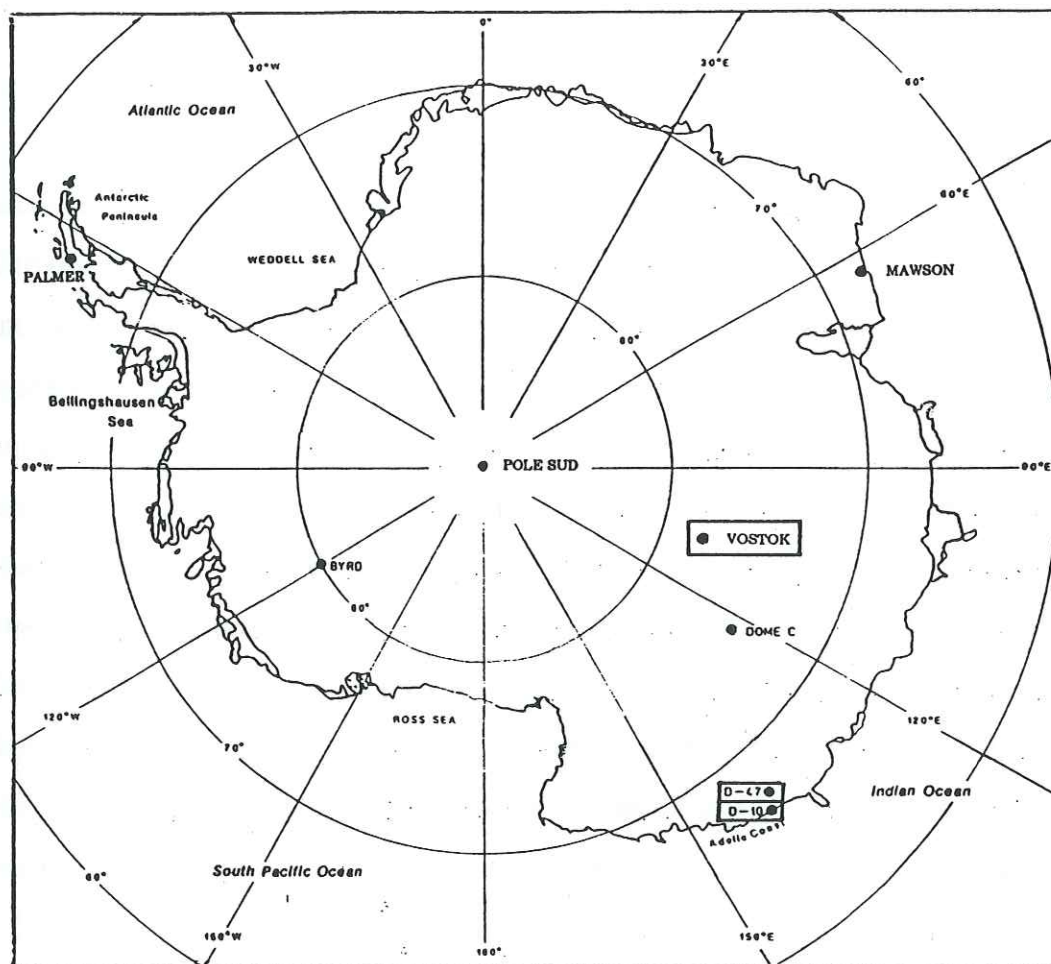


Figure III.9 : localisation des sites choisis pour le dosage en CO de la glace antarctique.



La sélection de trois sites sur le continent antarctique suit des critères de distance à la côte, d'âge et de connaissances déjà acquises sur méthane et gaz carbonique afin de comparer les teneurs obtenues en CO avec celles d'autres gaz trace.

### 1.1. Les sites d'Antarctique.

#### 1.1.1. *D10.*

D10 est un forage français situé à 10 km de la côte sur l'axe du raid Dumont d'Urville - Dôme C (66°42'S, 139°48'E). L'altitude de ce site est de 240 m, et la température moyenne annuelle de -13,4°C.

La glace analysée en CO a été prélevée à 90 m. Cette profondeur de 90 m correspondrait à la transition industriel/pré-industriel, mais l'âge de cette carotte n'est pas très bien déterminé car les modèles d'écoulement de la glace utilisés pour la datation des carottes manquent encore de précision en bordure de côte.

Cette carotte a été choisie principalement pour sa qualité (aucune fracture ou trace du fusion estivale pouvant modifier la composition des gaz piégés dans la glace n'est visible), et parce-que nous disposons d'une grande longueur de carotte, ce qui nous a permis de renouveler fréquemment nos analyses.

#### 1.1.2. *Vostok.*

La station soviétique de Vostok est située sur le plateau de l'Antarctique de l'est (78°28'S, 106°48'E) à une altitude de 3488 m. Les moyennes annuelles de pression, température et accumulation de neige sont respectivement de 624 mb, -55,5°C, et 2,2 à 2,5 g/cm<sup>2</sup> (Lorius et al., 1985).

Les profondeurs de 1845 m (~ 132000 ans B.P.) et 2157 m (~ 174000 ans B.P.) sont retenues pour l'analyse du CO car elles correspondent respectivement à des périodes typiquement interglaciaire et glaciaire (Jouzel et al., 1987). L'âge du gaz dans la glace a été déterminé en utilisant d'une part le modèle glaciologique de Lorius et al (1985), mais avec une accumulation passée déterminée à l'aide du profil  $\delta D$  lissé (Jouzel et al., 1987), et d'autre part, en utilisant le calcul de Barnola et al. (1991) pour connaître la différence

d'âge entre gaz et glace.

A 1845 m, le méthane est proche de sa valeur maximale sur tout l'enregistrement, cette valeur étant atteinte vers 1870 m de profondeur (Chappellaz et al., 1990). De même, c'est à proximité de cette profondeur que le  $\text{CO}_2$  est à son maximum pour l'ère interglaciaire (Barnola et al., 1987).

La figure III.10 montre les enregistrements du climat, du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  au cours du dernier cycle climatique, tels qu'ils ont été obtenus à partir de l'analyse de la carotte de Vostok.

### 1.1.3. D47.

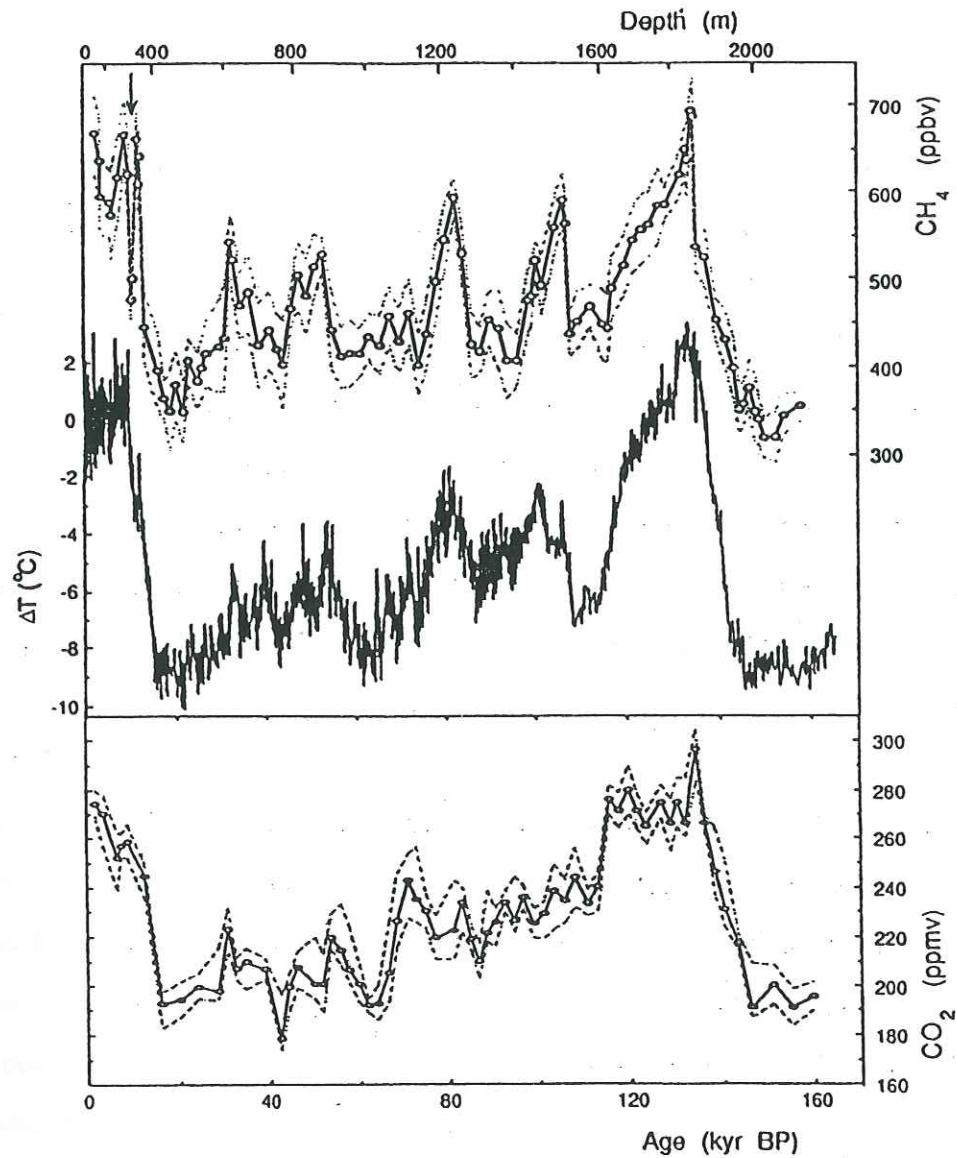
D47 est un forage français situé à 47 km de la côte sur l'axe Dumont d'Urville - Dôme C ( $67^\circ 23'S$ ,  $138^\circ 43'E$ ). L'altitude de ce site est de 1560 m, la température annuelle moyenne de  $-24,5^\circ\text{C}$ , et le taux d'accumulation de neige moyen est de 25 à 27  $\text{g.cm}^2/\text{an}$  (Desperets, 1990).

La carotte analysée, profonde de 132 m, contient des bulles dont l'air date d'environ 1744 ans après J.C.. Ce choix a été réalisé afin de comparer les résultats avec ceux obtenus pour une carotte contenant de l'air approximativement de même âge dans l'hémisphère nord.

## 1.2. Le site groenlandais.

Eurocore est un forage européen situé au centre du Groenland sur un plateau élevé de 3230 m. La température moyenne annuelle y est de  $-32^\circ\text{C}$ , et le taux moyen d'accumulation de neige de 20 à 22  $\text{g.cm}^2/\text{an}$  (Schwanders et al., 1992).

Deux carottes profondes de 88,5 m et 127 m sont analysées. A 88,5 m, l'air piégé dans la glace date approximativement de 1914 (après J.C.), et correspond donc au début de l'industrialisation. L'air piégé à 127 m est quant à lui relatif à l'époque pré-industrielle puisqu'il date de 1742 après J.C.. La teneur en CO de cette dernière carotte pourra être comparée à celle de D47 puisqu'elles contiennent des atmosphères d'âge similaire, et que les caractéristiques de leur site de forage diffèrent peu.



**Figure III.10** : comparaison entre la variation de température et les teneurs en méthane et gaz carbonique en fonction de la profondeur de la carotte de Vostok. (Extrait de Chappellaz et al., 1990).



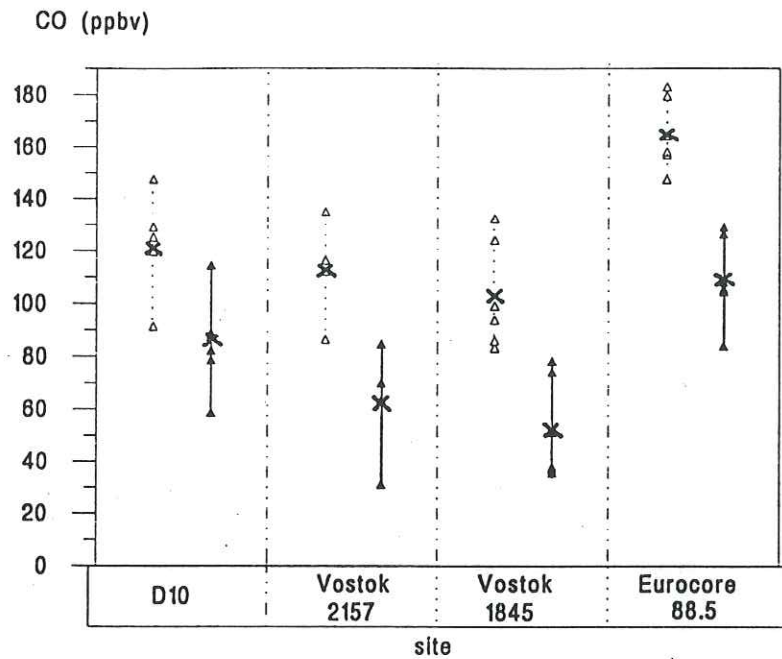
## 2. Description des résultats.

Quatre à sept échantillons sont analysés pour chaque carotte, et trois séries d'analyses ont été réalisées : la première concerne l'étude de D10 en janvier, la seconde regroupe les mesures de Vostok et d'Eurocore à 88,5 m effectuées en avril-mai. La troisième série correspond à l'analyse de D47, d'Eurocore à 127 m, et d'un échantillon supplémentaire de D10, de Vostok à 2157 m et d'Eurocore à 88,5 m réalisée en juin. Une évolution du gaz étalon dans le cylindre de stockage interdit une quantification précise, mais la valeur relative demeure exacte, ce qui permet de comparer les concentrations de CO pour les différentes carottes de la série trois. La figure III.11 concerne les concentrations C et Cc qui sont respectivement les teneurs en CO brutes (triangles blancs), et corrigées de la contamination expérimentale (triangles noirs) obtenues lors des séries d'analyse 1 et 2. Les teneurs en CO pour la série trois (figure III.12) sont en ppbv mais elles doivent être augmentées d'une quarantaine de ppbv si l'on tient compte de l'évolution de la teneur en CO dans le cylindre contenant le gaz étalon.

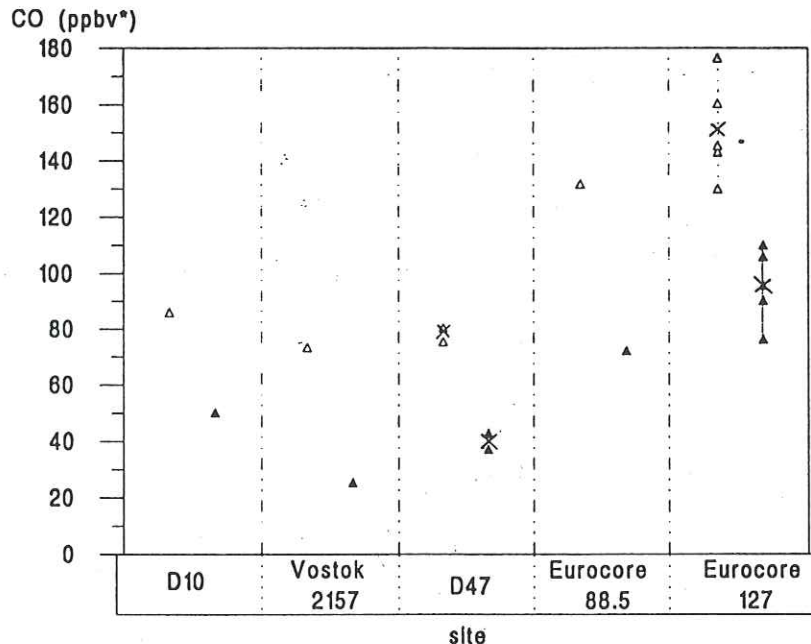
Pour la carotte de D47, quatre échantillons sont analysés, mais la présence de fractures et de kérosène dans deux d'entre eux semble conduire à une teneur en CO plus élevée. Ces deux échantillons n'ont donc pas été représentés dans la figure III.12.

Tous les résultats numériques sont donnés dans les tableaux III.15 et III.16. Dans ces tableaux, pour chaque échantillon analysé nous indiquons :

- le site du forage;
- la profondeur réelle en mètres sous la surface;
- l'âge de la glace en année avant 1950 (BP) ou après JC (AD).
  - pour le forage de Vostok, l'âge de la glace est calculé d'après le modèle glaciologique de Lorius et al. (1985), mais avec le facteur d'accumulation passée déterminé à l'aide du profil  $\delta D$  (Jouzel et al., 1987) lissé.
  - pour Eurocore, l'âge de la glace est déterminé à partir de l'accumulation définie par l'institut de géophysique de l'université de Copenhague par calage avec des horizons volcaniques.



**Figure III.11 :** concentrations brutes (triangles blancs) et corrigées (triangles noirs) en CO (ppbv) dans des carottes de glace de D10, Vostok et Eurocore. Les croix sont les valeurs moyennes pour chaque site.



**Figure III.12 :** concentrations brutes (triangles blancs) et corrigées (triangles noirs) en CO dans des carottes de glace de D10, Vostok, D47 et Eurocore. Les croix sont les valeurs moyennes pour les sites avec plusieurs analyses.

\* : les concentrations données en ppbv ne tiennent pas compte de l'évolution de la teneur en CO dans l'étalon (voir en III.1.2.4. et III.3.2.).

Site	Profondeur (m)	Age glace (ppbv)	Age air (an)	Masse (g)	C ± ΔC (ppb)	Cc ± ΔCc (ppbv)	Cc <sub>moy</sub> ± ΔCc <sub>moy</sub> (ppbv)	Dispersion 2σ
D10	90			48,94	86 ± 3	50 ± 14	50 ± 14	
Eurocore	88,5	1705 AD	1911 AD	44,03	132 ± 10	72 ± 28	72 ± 28	
Eurocore	127	1530 AD	1741 AD	48,45	143 ± 4	90 ± 20	96 ± 11	27
				46,33	160 ± 13	106 ± 30		
				49,2	146 ± 7	96 ± 23		
				46	177 ± 6	110 ± 26		
				45	131 ± 7	76 ± 24		
D47	132	1573 AD	1744 AD	50,4	80 ± 5	43 ± 17	46 ± 9	27
				48,72	75 ± 3	37 ± 15		
				47*	106 ± 3	66 ± 16		
				38*	88 ± 8	37 ± 24		
Vostok	2157	178120 BP	172090 BP	51,33	73 ± 3	26 ± 18	26 ± 18	

Tableau III.16 : résultats obtenus lors de la troisième série d'analyse d'échantillons naturels.

\* : présence de kérosène dans l'échantillon.



Site	Profondeur	Age glace (ppbv)	Age air (ppbv)	Masse (g)	C $\pm$ $\Delta$ C (ppbv)	Cc $\pm$ $\Delta$ Cc (ppbv)	Cc <sub>moy</sub> $\pm$ $\Delta$ Cc <sub>moy</sub> (ppbv)	Dispersion 2 $\sigma$
D10	90			56,52	120 $\pm$ 6	88 $\pm$ 17	85 $\pm$ 8	36
				58,19	148 $\pm$ 5	115 $\pm$ 15		
				53,41	125 $\pm$ 13	89 $\pm$ 24		
				55,86	91 $\pm$ 4	59 $\pm$ 14		
				49,85	120 $\pm$ 9	82 $\pm$ 21		
				33,97	129 $\pm$ 14	79 $\pm$ 30		
Eurocore	88,5	1705 AD	1911 AD	48,34	157 $\pm$ 9	108 $\pm$ 24	110 $\pm$ 10	33
				47,30	180 $\pm$ 8	129 $\pm$ 24		
				42,65	148 $\pm$ 12	84 $\pm$ 32		
				47,81	158 $\pm$ 4	105 $\pm$ 21		
				43,64	165 $\pm$ 5	106 $\pm$ 24		
				44,46	183 $\pm$ 11	126 $\pm$ 28		
Vostok	1845	134110 BP	132000 BP	41,77	94 $\pm$ 7	36 $\pm$ 25	52 $\pm$ 10	39
				51,89	83 $\pm$ 8	37 $\pm$ 22		
				49,73	86 $\pm$ 12	38 $\pm$ 27		
				43,55	133 $\pm$ 10	78 $\pm$ 27		
				48,02	99 $\pm$ 8	51 $\pm$ 23		
				46,78	124 $\pm$ 5	74 $\pm$ 21		
Vostok	2157	178120 BP	172090 BP	47,55	112 $\pm$ 12	64 $\pm$ 27	62 $\pm$ 13	45
				42	86 $\pm$ 6	31 $\pm$ 24		
				49,71	117 $\pm$ 12	70 $\pm$ 26		
				45,61	135 $\pm$ 9	85 $\pm$ 25		

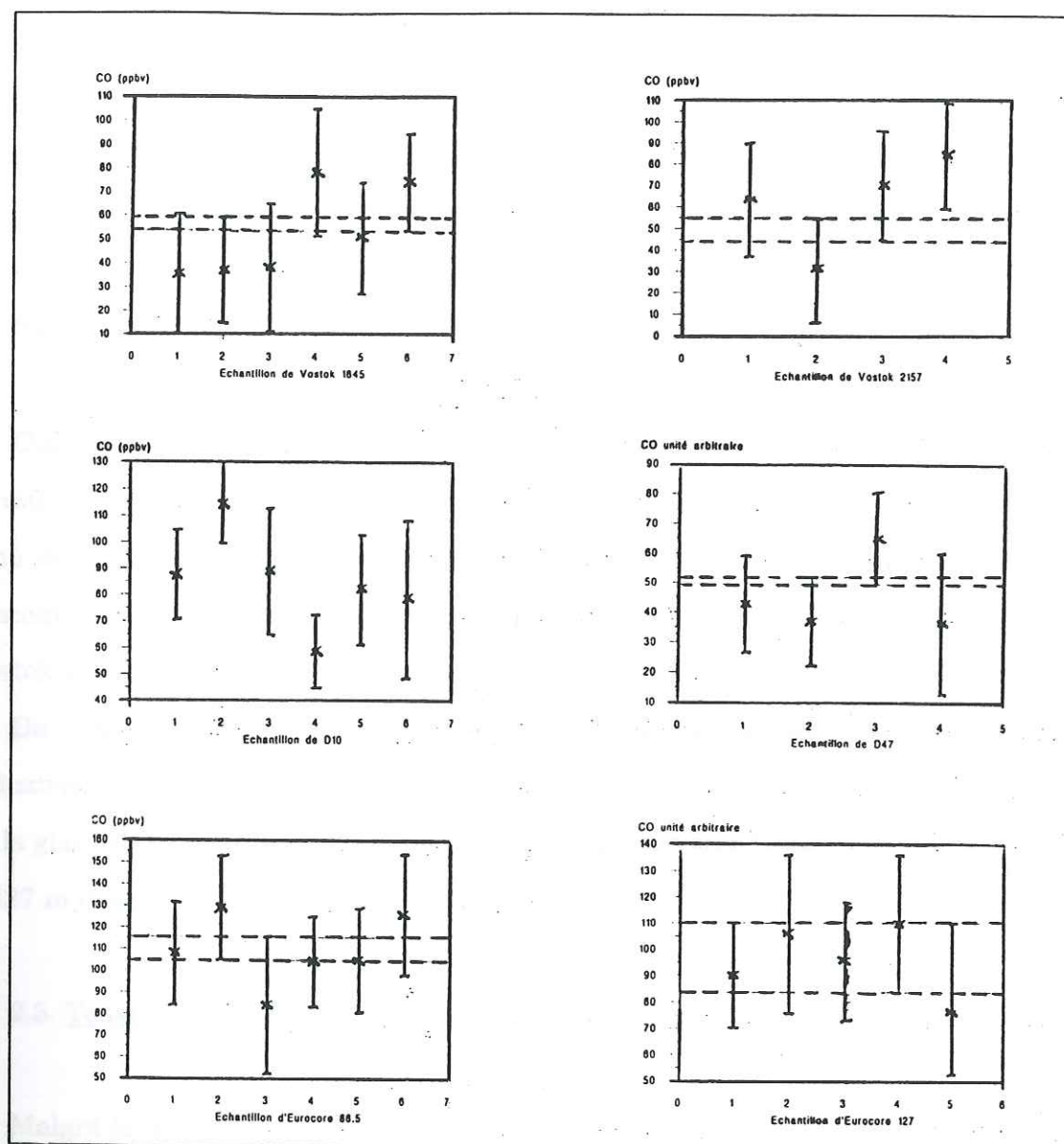
Tableau III.15 : résultats obtenus pour les séries 1 et 2 d'analyses d'échantillons naturels.

- la datation de forage D47 a pu être réalisée à partir de mesures de conductivité solide (Barnola, communication personnelle).
- l'âge du gaz inclus dans la glace en années avant 1950 (BP) ou après JC (AD).
  - pour Vostok, la différence d'âge entre glace et air est donnée par Pimienta et al. (1991).
  - l'âge de l'air inclus dans la carotte d'Eurocore est déterminé par Schwander et al. (1992).
  - l'âge du gaz piégé dans le forage D47 à 132 m est extrait des travaux de Despert (1990).
- la masse de glace analysée (en grammes);
- la concentration brute (C) et l'erreur expérimentale correspondante ( $\Delta C$ ) exprimés en ppbv.
- la concentration corrigée du nombre de mole de CO lié à une contamination par le protocole expérimental ( $C_c$ ), ainsi que l'erreur analytique correspondant ( $\Delta C_c$ ) en ppbv.
- la concentration moyenne corrigée ( $C_{c_{moyen}}$ ) ainsi que l'erreur expérimentale ( $\Delta C_{c_{moyen}}$ ) pour les niveaux de chaque sites, en ppbv.
- la dispersion  $2\sigma$  calculée pour les niveaux comportant plusieurs échantillons.

### 2.1. Concentrations et dispersion.

Globalement, les concentrations obtenues après correction vont de 31 à 129 ppbv. Les valeurs minimales sont observées à Vostok avec des teneurs en CO parfois inférieures à 40 ppbv pour la période aussi bien glaciaire qu'interglaciaire. Les valeurs maximales proviennent des carottes d'Eurocore avec des concentrations de CO pouvant dépasser 120 ppbv.

Sur une même carotte, plusieurs dosages mènent à une dispersion de 36 ppbv (Eurocore 88,5) à 58 ppbv (D10). Comme l'indique la figure III.13, les erreurs expérimentales  $\Delta C_c$  expliquent cette dispersion pour tous les échantillons hormis la carotte de D10. Pour cette carotte, les échantillons 2 et 4 de la figure III.13 ne se



**Figure III.13 :** Concentrations en CO corrigées ( $C_c$ ) avec barres d'erreur ( $\Delta C_c$ ) pour les analyses des différentes carottes étudiées.

Les traits verticaux sont les erreurs expérimentales de chaque mesure représentée par une croix. Les pointillés horizontaux délimitent la zone de concentration en CO commune à toutes les analyses de l'échantillon (appelée zone de recouvrement dans le texte).



recouvrent pas, même en tenant compte des erreurs expérimentales. Il existe entre ces deux échantillons un écart minimal d'environ 27 ppbv : ces 27 ppbv ne seraient pas liés à une erreur expérimentale, mais plutôt à une variabilité de la teneur en CO au sein de la carotte. Par contre, pour tous les autres échantillons les différentes analyses présentent une zone de recouvrement (entre les deux lignes pointillées de la figure III.13).

## 2.2. Teneurs en CO pour des âges différents.

Contrairement au méthane et au dioxyde de carbone, nous n'observons pas pour le CO de différence significative entre les teneurs des gaz d'âge glaciaire et interglaciaire compte tenu de la dispersion assez importante des résultats. On peut cependant noter que la concentration de CO est en moyenne plus faible à Vostok 1845m ( $C_{c_{moyen}} = 52$  ppbv) qu'à Vostok 2157m ( $C_{c_{moyen}} = 62$  ppbv).

De même, la différence de concentration entre les périodes industrielle et pré-industrielle à Eurocore n'est pas significative bien que la concentration moyenne pour l'air de la glace à 88,5 m ( $C_{c_{moyen}} = 110$  ppbv) soit légèrement plus faible que la valeur obtenue à 127 m (voir figure III.12).

## 2.3. Teneur en CO pour des sites différents.

Malgré la dispersion des concentrations de CO de chaque échantillon, on observe un net gradient entre hémisphères avec des valeurs moyennes supérieures d'environ 50 ppbv dans l'hémisphère nord : une différence moyenne de 56 ppbv est observée pour des gaz de même âge (D47 et Eurocore, cf figure III.12).

D'autre part, les teneurs en CO sont en moyenne plus faibles à Vostok qu'aux autres sites du continent antarctique, et ce pour les deux profondeurs de la carotte soviétique; mais c'est également dans les carottes de Vostok que le gaz analysé est le plus vieux.

### 3. L'époque pré-industrielle : discussion des résultats.

Etant donné que l'augmentation du CO dans l'atmosphère depuis l'industrialisation ne semble significative qu'à partir des années 80, le gaz extrait de la carotte profonde de 88,5 m d'Eurocore (gaz de 1914 A.D.) devrait se rapprocher davantage d'une atmosphère pré-industrielle que de l'atmosphère actuelle en ce qui concerne sa teneur en CO. Cette carotte, ainsi que celles de D10 et D47 sont donc considérées comme des échantillons de période pré-industrielle.

#### 3.1. Comparaison avec les modèles.

La valeur moyenne de CO observée sur l'échantillon d'Eurocore à 88,5 m de profondeur est de 110 ppbv. Cette concentration est nettement supérieure à celle calculée par les modèles pour l'holocène pré-industriel (30 à 45 ppbv). Par contre, elle s'intègre parfaitement aux teneurs en CO mesurées ou calculées pour l'atmosphère présente (100 à 180 ppbv).

La différence de concentration avec les mesures actuelles peut très bien être liée à une différence de calibration. La concentration obtenue semble cependant trop élevée pour être en accord avec les modèles si on considère que l'atmosphère de 1914 est proche d'une atmosphère pré-industrielle.

Les carottes de D47 et Eurocore à 127 m de profondeur correspondent toutes deux à l'époque préindustrielle, et contiennent des gaz d'âge à peu près identique (datant respectivement d'environ 1744 et 1742). D'après la figure III.12, on observe un gradient de concentration en CO d'environ 56 ppbv entre les deux régions polaires. Là encore, sans être aberrant, ce gradient n'est pas en très bon accord avec celui d'approximativement 10 ppbv donné par différents modèles pour l'holocène préindustriel.

Pour la carotte de D10, nous obtenons une concentration moyenne en CO de 86 ppbv. Cette valeur est également nettement plus grande que celle d'environ 20 à 35 ppbv



estimée par les modèles pour l'époque pré-industrielle en Antarctique. Comparativement à D47 dont le gaz analysé est d'âge voisin, la teneur en CO à D10 est légèrement plus élevée (figure III.12). La différence d'une dizaine de ppb observée peut être justifiée dans la mesure où D10 est un forage plus proche de la base française antarctique (Dumont d'Urville) que D47, et connaît donc plus facilement les deux influences suivantes :

- influence de la source marine de CO,
- influence des masses d'air riches en CO provenant d'autres continents.

### 3.2. Comparaison avec les mesures dans l'atmosphère actuelle en Antarctique.

Nos mesures de CO dans des gaz pré-industriels sont également supérieures aux observations actuelles dans l'atmosphère antarctique (~ 45 ppbv à Mawson) ce qui est en désaccord avec la tendance à l'augmentation de la teneur en CO notée par différents auteurs (Cicerone, 1988; Khalil et Rasmussen, 1990) sur les dix dernières années. Toutefois, les standards utilisés pour la quantification du CO ne sont pas les mêmes; la comparaison entre les mesures est donc incertaine, et la différence observée n'est peut être pas significative.

### 3.3. Conclusion.

Les seules mesures de CO disponibles jusqu'à maintenant pour l'holocène pré-industriel étaient celles de Robbins et al. (1973). La fiabilité de leurs observations est aujourd'hui remise en question en regard de nouvelles études sur le méthane. Nos observations de différentes carottes des deux régions polaires nous indiquent des teneurs en CO dans les bulles d'air d'âge pré-industriel, nettement plus faibles que celles de Robbins et al., tout en restant supérieures à celles estimées par différents modèles pour la même époque.

La différence entre nos mesures et les observations troposphériques actuelles peut ne pas être significative car les standards utilisés ne sont pas les mêmes.

En ce qui concerne la comparaison avec les valeurs de CO calculées, le problème des



standards peut également intervenir, mais cette comparaison peut aussi entraîner soit le remise en cause de la validité des modèles, soit la mise en évidence d'un processus lié à la neige, à la glace ou à l'eau de fusion des échantillons naturels aboutissant à une production de CO. Dans ce dernier cas, le CO des bulles d'air piégées dans la glace, pour être représentatif des teneurs en CO passées, devrait être corrigé de ces effets.

Comme nous l'avons vu en 3.2.1., la matière organique dissoute dans l'eau peut être dégradée photochimiquement en CO. Compte tenu de diverses études sur les acides organiques dans la neige (Maupetit, 1992) ou la glace (Feniet, 1990), il semble que les acides organiques soient mal repris par les précipitations, et que la teneur en acide formique soit dépendante de la température du site d'échantillonnage : en des sites de température moyenne très faible comme Vostok, il n'y a pas trace d'acide formique dans les échantillons. L'analyse ionique d'une carotte de D10 (figure III.14) d'après Feniet (1990), montre de très basses teneurs en  $\text{HCOO}^-$  durant le dernier maximum glaciaire, mais une teneur à 90m nettement plus élevée.

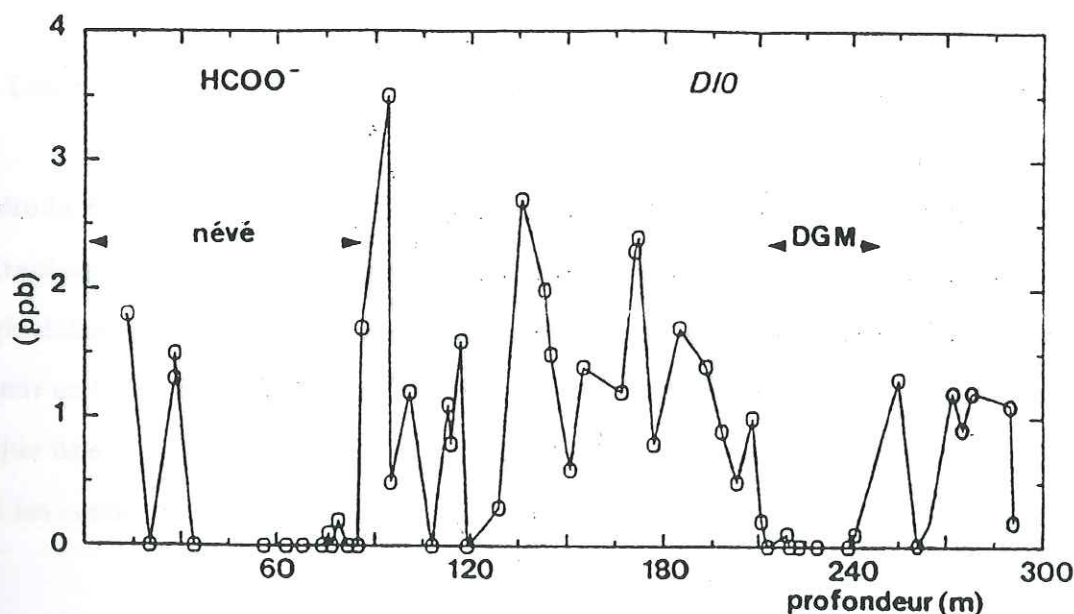


Figure III.14 : variation des teneurs en  $\text{HCOO}^-$  le long du forage D10

DMG : dernier maximum glaciaire.

(Extrait de Fénier, 1990).

Si l'acide formique est représentatif de la matière organique qui peut être dégradée en CO pendant la fusion de l'échantillon, une production de CO par réaction photochimique en phase aqueuse pourrait expliquer nos résultats. On comprendrait ainsi d'une part les fortes concentrations observées, et d'autre part la différence de concentration suivant les sites du continent antarctique (abstraction faite des différences d'âge entre les échantillons considérés) avec un maximum de CO à D10 où la température est la plus forte, et un minimum à Vostok où la température est la plus faible. Il faut noter cependant que ces interprétations ne sont qu'hypothèses dans la mesure où l'acide formique ne constitue pas un traceur de la matière organique.

Toutefois, le gradient de CO mesuré entre D47 et Eurocore ainsi que certaines différences entre les sites du continent antarctique peuvent s'expliquer par des paramètres du cycle du CO. L'hypothèse selon laquelle les bulles d'air piégées dans la glace conservent une empreinte de l'atmosphère passée est donc possible.

#### **4. Les périodes glaciaire et interglaciaire : discussion des résultats.**

L'étude des deux carottes de Vostok indique des teneurs en CO analogues à dix ppbv près (tableau III.15) pour l'avant dernière période glaciaire et pour le précédent stade interglaciaire. Si on considère que le gaz piégé dans la glace contient une empreinte de la teneur en CO troposphérique au moment du close-off, l'analogie entre les deux carottes implique une certaine stabilité de la teneur en CO aux hautes latitudes sud quelles que soient les conditions climatiques passées.

Les différentes sources de CO (tableau III.1) quant à elles dépendent du climat. Les mesures du méthane dans la carotte de glace de Vostok montrent que les concentrations atmosphériques en méthane étaient d'environ 350 ppbv pendant la pénultième glaciation (140000 à 170000 ans B.P.), et atteignaient 650 à 700 ppbv pendant la précédente période



interglaciaire (Stauffer et al., 1988; Chappellaz et al., 1990). L'accroissement glaciaire-interglaciaire des teneurs en méthane conduirait à l'augmentation de la production de CO par oxydation de  $\text{CH}_4$  d'environ 40 % entre les deux époques climatiques, cette source variant de 310 Tg-CO/a à 440 Tg-CO/a (Valentin, 1990). De plus, la source naturelle de CO aurait elle aussi diminué pendant les périodes froides : à partir d'observations palynologiques, pédologiques et sédimentologiques, Adams et al. (1990) estiment que la biosphère terrestre contenait une quantité de carbone végétal nettement moins importante durant le dernier âge glaciaire que durant l'holocène pré-agricole (figure III.15). la production de CO issue de l'oxydation des NMHC aurait varié de 400 Tg-CO/a durant le dernier maximum glaciaire à environ 770 Tg-CO/a pendant l'holocène préindustriel (Valentin, 1990).

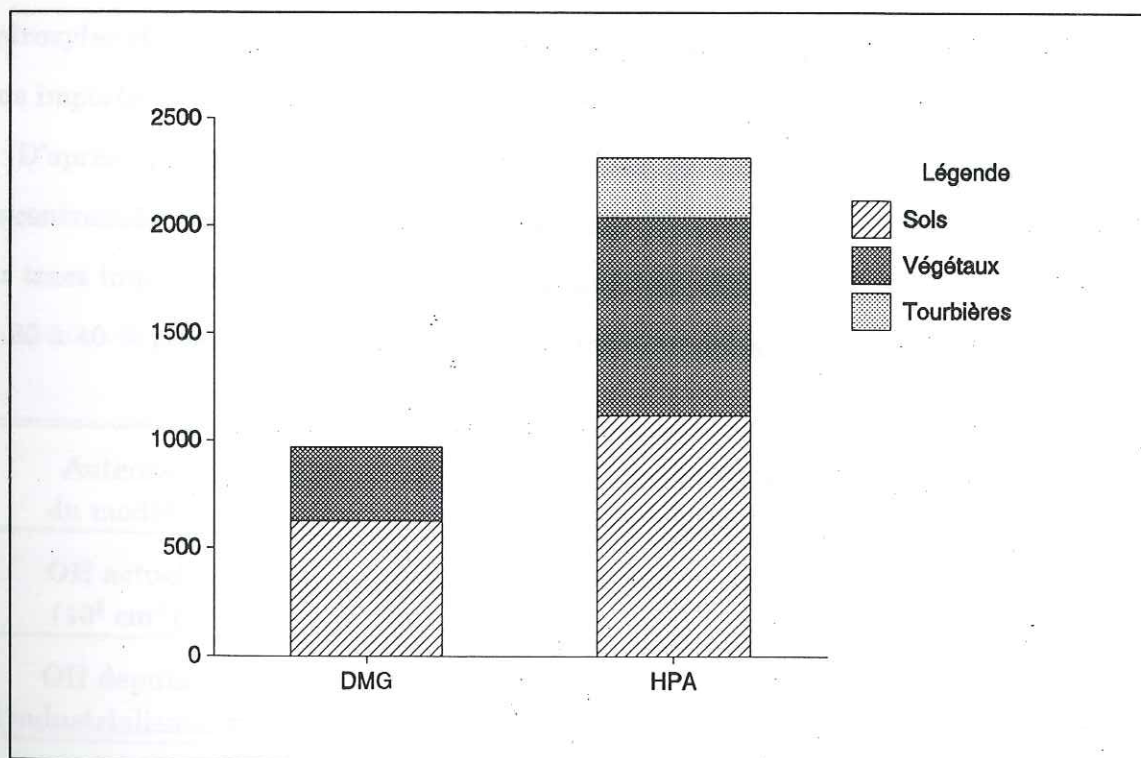


Figure III.15 : estimation des quantités de carbone (Gt) dans les sols, les végétaux et les tourbières pendant le dernier maximum glaciaire (DMG) et l'holocène pré-agricole (HPA).

(Extrait de Adams et al., 1990).



Si l'intensité des émissions de CO décroît en périodes glaciaires, une stabilité de CO quel que soit le climat ne peut s'expliquer que par une diminution parallèle des puits, ou une augmentation d'autres sources. Actuellement, le CO est principalement détruit par photochimie avec oxydation par les radicaux OH. Une baisse de la teneur en radicaux OH troposphériques durant les glaciations permettrait de comprendre une stabilité de CO à travers les âges.

La concentration en méthane atmosphérique il y a 18000 ans était de  $350 \pm 30$  ppbv pour être actuellement de 1700 à 1800 ppbv (Stauffer et al., 1988; Raynaud et al., 1988). Un tel accroissement de la teneur en méthane impliquerait une baisse parallèle de la teneur en radicaux OH tant que les émissions en NO et en NMHC ne sont pas modifiées (Thompson, 1992). Par ailleurs, les températures plus froides sont supposées créer un environnement moins riche en vapeur d'eau qu'actuellement, d'où une sorte d'inhibition de la formation des radicaux OH. Les modèles suggèrent alors que la teneur en radicaux hydroxyles était plus élevée au dernier maximum glaciaire qu'actuellement, mais guère plus importante que la concentration pré-industrielle (Thompson, 1992).

D'après plusieurs modèles photochimiques à une dimension basés sur les concentrations de  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  observées dans la glace, et sur une estimation des autres gaz trace impliqués dans la chimie des radicaux hydroxyles, la teneur en OH aurait été de 20 à 40 % plus élevée pendant le dernier maximum glaciaire (tableau III.17).

Auteurs du modèle	Pinto et Khalil (1991)	Lu et Khalil (1991)	Thompson et al. (1992)
OH actuel ( $10^6 \text{ cm}^{-3}$ )	0,9	0,8	0,6
OH depuis l'industrialisation	4 % de perte	11 % de perte	20 % de perte
OH depuis le DMG	20 % de perte	40 % de perte	32 % de perte

Tableau III.17 : estimation de l'évolution de la teneur en OH depuis le dernier maximum glaciaire (DMG) et depuis l'holocène pré-industriel d'après plusieurs modèles.

Par manque de données chimiques, l'estimation de la teneur en OH passée est très incertaine, la connaissance des flux en  $\text{NO}_x$ , CO et NMHC étant indispensable en entrée des modèles. La perte en radicaux OH depuis la dernière glaciation ne semble pas très nette (comparée au gain de méthane sur la même période), et elle n'expliquerait qu'une petite partie de l'accroissement observé pour le méthane (Pinto et Khalil, 1991). L'accroissement de  $\text{CH}_4$  depuis 1700 serait lié à une augmentation de ses sources, et seulement 10 à 20 % de la variation de  $\text{CH}_4$  serait expliquée par une diminution du puits correspondant à l'oxydation par OH (Khalil et Rasmussen, 1985; Thompson et Cicerone, 1986).

L'estimation des variations glaciaire-interglaciaire de OH suggérerait donc une augmentation des puits de CO en période froide, ce qui va à l'encontre d'une stabilité du CO à travers les âges si on considère que les émissions de CO étaient plus faibles au dernier maximum glaciaire qu'actuellement.

Si, comme pour le méthane, le rôle des radicaux OH n'est pas prédominant pour la compréhension de l'évolution du CO, une certaine invariabilité du monoxyde de carbone selon les climats ne peut s'expliquer que par la présence d'autres sources de CO en période froide, ou la diminution de l'efficacité des puits tels que l'absorption par les sols ou le flux vers la stratosphère.

Des processus biochimiques variés sont susceptibles de produire ou de consommer du CO dans les sols (Seiler et Conrad, 1987). Ces processus sont fortement dépendants du degré de saturation en eau des sols : une humidité minimum des sols étant requise pour avoir destruction de CO indépendamment de la production, les sols désertiques constituent une source nette de CO atmosphérique (Conrad et Seiler, 1982). La distribution végétale il y a 18000 ans montre que la surface du globe occupée par les déserts était plus grande qu'actuellement de 83 % (Adams et al., 1990). Ainsi, durant les glaciations, le climat beaucoup plus sec peut être à l'origine d'une inversion du flux de CO à travers les sols, ces derniers constituant globalement une source plutôt qu'un puits.



En conclusion de cette section, nous disposons à l'heure actuelle de trop peu de mesures du CO dans la glace; d'autres analyses en périodes glaciaire et interglaciaire sont nécessaires pour confirmer (ou rejeter) la stabilité du CO atmosphérique passé, et surtout, d'autres mesures sont indispensables pour étudier la représentativité des bulles d'air piégées dans la glace vis à vis des teneurs en CO passées.

## 5. Prospectives.

Dans le cadre des perspectives, il est indispensable de suivre deux directions afin d'éclaircir le problème de l'adsorption, et de mieux comprendre la contamination par le protocole expérimental d'une part, et afin d'obtenir un profil de teneur en CO en fonction de l'âge du gaz pour un site donné d'autre part.

### 5.1. Etudes dans le névé.

Il serait extrêmement intéressant d'établir une comparaison entre la teneur en CO dans le névé et la concentration atmosphérique juste au dessus de la couche de neige. De telles mesures permettront de mieux cibler une éventuelle adsorption du CO par la neige en réalisant des analyses pour plusieurs types de cristaux (étoiles, plaquettes, grésil, grêle...), et surtout en échantillonnant à différentes profondeurs du névé pour étudier l'influence de la métamorphose des cristaux de neige sèche ou humide sur la teneur en CO.

### 5.2. Etudes dans les glaciers polaires.

D'autres mesures à différentes profondeurs de la carotte soviétique sont nécessaires pour confirmer (ou rejeter) la stabilité glaciaire-interglaciaire du CO des bulles d'air occluses dans la glace.

Un nouveau forage européen près du forage Eurocore a dépassé en été 1992 les 3000 m de profondeur. Il serait intéressant de mesurer la teneur en CO dans les bulles d'air de 132000 ans B.P., et 174000 ans B.P. de cette carotte afin de voir, par comparaison avec les valeurs de CO observées dans la carotte soviétique de Vostok, si le gradient



interhémisphérique de CO existe aussi pour des gaz de plusieurs milliers d'années. En outre, cette carotte nous apporterait de nouveaux renseignements sur les sources de CO en période glaciaire dans la mesure où elle est plus proche des émissions naturelles que le forage de Vostok.

#### IV. CONCLUSION.

Une technique de dosage du CO des bulles d'air piégées dans la glace a été mise au point au LGGE. Cette technique repose sur une extraction des gaz inclus dans la carotte par la fusion puis le regel d'environ 45 g de glace dans une cellule en verre préalablement vidée. Le CO est ensuite dosé par chromatographie en phase gazeuse.

Ce protocole expérimental provoque une contamination pratiquement constante de  $8,79 \cdot 10^{-12}$  mole de CO ce qui correspond à un rapport de mélange approximatif de 50 ppbv. Cette contamination systématique est retranchée à toutes les mesures obtenues pour les échantillons de glace naturelle.

Les analyses de CO dans des carottes d'Antarctique et du Groenland indiquent, abstraction faite d'une dispersion importante, des concentrations légèrement plus fortes que celles attendues au vue des teneurs atmosphériques observées ou calculées par de nombreux auteurs.

Le gradient d'environ 50 ppbv mesuré dans la glace entre les deux hémisphères pour l'époque pré-industrielle est en faveur de la représentativité des bulles d'air en teneur de CO atmosphérique passé. Toutefois, les concentrations obtenues, bien que largement plus faibles que toutes les mesures déjà réalisées dans la glace (Robbins et al., 1973) ou la neige (Rasmussen et Khalil, 1982), semblent trop élevées en regard de concentrations mesurées ou calculées par différents auteurs. Une différence de teneur en CO entre nos mesures et les valeurs données par la littérature peuvent s'expliquer par :

- une différence de standard pour ce qui a trait à une comparaison entre observations pratiques,

- une possibilité d'adsorption du CO sur la neige, les échanges vapeur/cristaux ou cristaux/vapeur entre la surface du manteau neigeux et la profondeur du close-off ne suffisant pas à rétablir la neutralité de la neige vis à vis du CO avant qu'elle ne devienne glace,

- une production de CO par décomposition partielle de méthane dans le névé, cette décomposition n'affectant pas la teneur en méthane de façon significative,

- une production de CO dans l'eau de fusion de l'échantillon pour laquelle trois mécanismes sont envisageables :

- dégradation photochimique de la matière organique
- photolyse de formaldéhyde
- activité de microorganismes,

- une remise en question de la validité des modèles par le biais des estimations de divers flux de gaz trace impliqués dans la photochimie passée des radicaux hydroxyles.

Les teneurs en CO pour les deux gaz d'âge glaciaire et interglaciaire extraits de la carotte de Vostok sont similaires. Nous disposons cependant de trop peu de mesures pour conclure à une stabilité de la teneur en CO dans les bulles de toutes les couches de glace, et a fortiori pour conclure à une stabilité de la teneur en CO troposphérique à travers les âges.

## RESUME



Les hydrocarbures légers non méthaniques (NMHC) ainsi que le monoxyde de carbone (CO) ont un rôle fondamental dans le bilan des espèces oxydantes de la troposphère et principalement dans celui de l'ozone et des radicaux libres hydroxyles. Pour chiffrer ce rôle il est indispensable de connaître leur taux d'émission par les différentes sources naturelles et anthropogéniques, et de distinguer les différentes composantes du bruit de fond troposphérique, loin des sources de pollution.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé un flux océanique d'isoprène probablement lié à l'activité biologique marine vers 40 m de profondeur. Bien que relativement faible (1,2 Tg-C/a), cette production d'isoprène pourrait jouer un rôle important dans la chimie de la basse couche marine atmosphérique et constituer un bon traceur des échanges océan-atmosphère.

Nous avons également étudié des méthodes expérimentales pour extraire le gaz piégé dans la glace ancienne et analyser sa concentration en NMHC et en CO.

Pour les NMHC, nous avons rencontré de nombreux obstacles principalement liés aux matériaux utilisés (inox) et à l'importance de la quantité de glace requise pour chaque échantillon. L'extraction des gaz par broyage d'un bloc de glace peut être envisagée pour analyser l'acétylène et l'isopentane; cependant, les fortes contaminations observées au cours du processus analytique nous empêchent encore à l'heure actuelle d'analyser ces composés dans la glace.

Par contre, une méthode d'extraction des gaz piégés dans la glace couplée à une ligne de dosage du CO nous a permis d'établir les premières mesures de CO dans certaines carottes provenant d'Antarctique et du Groenland. Nous avons alors observé des teneurs en CO d'environ 110 ppbv dans des carottes du pôle nord, et environ 60 ppbv au pôle sud, cette dernière valeur n'étant pas significativement variable avec l'époque climatique considérée.

Le gradient d'environ 50 ppbv mesuré entre les deux pôles est compatible avec les données atmosphériques actuelles. Par contre, nos valeurs sont élevées en regard des mesures atmosphériques et des résultats de modèles. D'autre part, nous ne retrouvons pas dans nos mesures l'évolution des teneurs passées de CO en fonction du climat que les modèles stipulent.

Il nous faudra donc, pour confirmer nos résultats, optimiser la méthode analytique, et surtout multiplier les mesures sur des carottes d'origines spatio-temporelle variées.

## ANNEXES

ANNEXE ACALCUL DE LA CONCENTRATION DES NMHC DISSOUS DANS L'EAU

La concentration des NMHC dissous dans l'eau se calcule à partir de la concentration dans l'échantillon gazeux.

### 1. Teneur en NMHC dans un mélange gazeux (en ppb par litre d'air).

#### 1.1. Principe.

La concentration  $C_1$  d'un hydrocarbure dans un échantillon gazeux est proportionnelle à l'air de son pic (A) rapportée au nombre d'atome de carbone (N) de la molécule.

$$C_1 = \frac{A}{N} \times K$$

K étant une constante indépendante du composé analysé.

N est déterminé après identification des éléments du chromatogramme. L'intégrateur nous indique la surface de chaque pic; On peut donc déterminer  $C_1$  connaissant K.

#### 1.2. Détermination de la constante K.

La réponse du détecteur est proportionnelle au nombre de moles de molécules, et au nombre d'atomes de carbone, d'où :

$$\frac{A_i \times S_i}{N_i \times n_i} = \text{constante}$$

avec  $A_i$  : surface d'un pic pour i

$S_i$  : sensibilité du détecteur pour i (en A/mV)

$N_i$  : nombre de moles de molécules d'un élément de i

$n_i$  : nombre d'atomes de carbone d'un élément de i

$T_i$  : température absolue de i (en °K)

$P_i$  : pression de i (en mmHg)

i : échantillon (e), ou standard (s).



On a donc :

$$\frac{A_e \times S_e}{N_e \times n_e} = \frac{A_s \times S_s}{N_s \times n_s} \quad (1)$$

Considérant que l'air échantillonné équivaut à un gaz parfait, on a :

$$P_j V = N R T$$

$$P_j = P C$$

avec  $P_j$  la pression partielle d'un NMHC,  $C$  sa concentration en rapport de mélange (donnée en ppbv : partie par milliards par unité de volume) et  $P$  la pression totale de l'échantillon, d'où :

$$N_i = \frac{C_i P_i V_i}{R T_i} \quad (2)$$

(1) et (2) entraînent :

$$\frac{A_e S_e T_e}{C_e P_e V_e n_e} = \frac{A_s S_s T_s}{C_s P_s V_s n_s}$$

$$C_e = \frac{A_e}{n_e} \times \frac{S_e T_e P_s V_s}{S_s T_s P_e V_e} \times \frac{V_s n_s}{A_s}$$

$$S_e = S_s = 1$$

$$V_s = 0.5 \text{ cc}$$

$$V_e = V_o = 6140 \text{ cc}$$

$C_s$  et  $n_s$  sont connus

$A_s$  est déterminé par l'intégrateur pour l'analyse du standard

$T_i$ ,  $P_i$  mesurés lors des analyses.

La constante  $K$  est calculée systématiquement par un programme Basic de l'intégrateur utilisant les mesures de température et pression.

## 2. Teneur en NMHC dissous (en ppb par litre d'eau).

Soient :

$C_G$  la concentration en hydrocarbure dans le gaz,

$C_W$  la concentration en hydrocarbure dans l'eau,

$V_G$  le volume total de gaz,

$V_W$  le volume total d'eau (pour toutes les extractions, l'ampoule de dégazage est remplie aux deux tiers, ce qui équivaut à deux litres d'eau),

$V(NMHC)_G$  le volume en hydrocarbure dans le gaz,

$V(NMHC)_W$  le volume en hydrocarbure dans l'eau,

$T_G$  la température de l'air lors de l'extraction,

$T_W$  la température de l'eau échantillonnée,

$P_G$  la pression de gaz échantillonné après l'extraction,

$P_W$  la pression atmosphérique lors de l'extraction,

on a :

$$C_G = \frac{V(NMHC)_G}{V_G}$$

$$C_W = \frac{V(NMHC)_W}{V_W}$$

$$V(NMHC)_W P_W = N(NMHC)_W R T_W$$

$$V(NMHC)_G P_G = N(NMHC)_G R T_G$$

Le rendement de l'extraction est assez grand pour pouvoir faire l'approximation :

$$N(NMHC)_W = N(NMHC)_G$$

d'où :

$$\frac{V(NMHC)_W}{V(NMHC)_G} \times \frac{P_W}{P_G} = \frac{T_W}{T_G}$$

$$\frac{C_W}{C_G} = \frac{T_W}{T_G} \times \frac{P_G}{P_W} \times \frac{V_G}{V_W}$$

ANNEXE B

GEOFYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 19, NO. 11, PAGES 1129-1132,  
JUNE 2, 1992

EVIDENCE FOR MARINE PRODUCTION OF ISOPRENE

Bernard Bonsang, Claude Polle, and Gérard Lambert

Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS/CEA,  
Gif-sur-Yvette, France.



## EVIDENCE FOR MARINE PRODUCTION OF ISOPRENE

Bernard Bonsang, Claude Polle, and Gérard Lambert

Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS/CEA, Gif-sur-Yvette, France.

**Abstract.** New data obtained in the Mediterranean Sea and Pacific Ocean show that isoprene could be produced in sea water by biological processes, leading to concentrations in the ppb range ( $10^{-9}$  liter of gas per liter of water).

Taking into account Henry's constant for isoprene in water and the very low concentrations measured in the marine atmosphere, the superficial sea water is supersaturated in isoprene by one or two orders of magnitude. From these observations, an oceanic flux of the order of 1.2 Mt per year of isoprene can be estimated.

This is a small value, as compared with the marine fluxes of the other NMHC; it is also practically negligible in the global burden of isoprene. However, because of its short lifetime in air, isoprene in remote marine atmosphere, entirely originates from superficial seawater, it could be therefore an useful tracer of marine emissions of gaseous compounds.

## Introduction

For most of the natural non-methane hydrocarbons (NMHC), in addition to a continental source related to vegetation and biological processes within the soil, a significant marine source has been recognized and roughly evaluated [Lamontagne et al., 1973; Bonsang et al., 1988a; Kanakidou et al., 1988; Plass et al., 1991]. Isoprene (2-methyl-1,3-butadiene) has been identified as the most important NMHC, and its production from vegetation could be of the order of 400 Mt per year [Zimmerman, 1979; Lamb et al., 1987; Rasmussen and Khalil, 1988], i.e. almost as much as total methane emission. Most NMHC's have natural biogenic sources in both continental and marine regions, however, to our knowledge, no marine source of isoprene has been previously identified. Here we present new data obtained in the Mediterranean Sea and Pacific Ocean, showing that this gas is probably produced in sea water by biological processes, and supersaturated in superficial sea water with respect to the atmosphere.

## Sea water measurements

Sea water samples were collected during five oceanographic campaigns. Surface sea waters were sampled in May 1987 in the North Pacific near Hawaii during the cruise RE 8703 (Radiatively Important Trace Species campaign organized by NOAA, Miami), and in June 1987 in the South Pacific 5 miles NE of Hao atoll (Tuamotus) and in April 1990 near several other atolls in that region. In October 1989 and May 1990 in the Mediterranean, half way between Nice and Corsica (43°36' N; 07°29' E) surface and deep waters were collected down to 1500 m depth during the DYFAMED experiment (Dynamique des Flux en Méditerranée Occidentale, France JGOFS program). One additional 1000-meter profile was obtained in April 1990 in the South Pacific near Tikehau atoll (Tuamotus). Sea water samples were collected at depth with 10 L "Go Flo" oceanographic bottles.

Immediately after the sample collection, 6 liters of seawater were transferred into a stainless steel canister fitted with two metal bellow valves. As soon as this procedure was completed, no gas exchange was possible between the trapped seawater and ambient air. The samples were

immediately treated on board using a "head space" equilibration technique [Bonsang et al., 1988]. For this purpose, a 2-liter stripping chamber was first evacuated and rinsed with ultra pure helium<sup>1</sup>. This procedure was repeated three times and then the chamber was filled with 1.5 liter of sea water. Ultrapure helium was then bubbled into the chamber at a flow rate of 100 ml/min for 1 hour. Stripped gases were collected in a 6-liter cylinder until a slight overpressure was obtained (1.2 atm). These canisters were identical to those used for atmospheric samples [Bonsang et al., 1988a]. These samples were stored on board at room temperature and subsequently analysed in the laboratory.

A theoretical extraction efficiency of 93 % for isoprene and comprised between 97 and 99% for most of the other hydrocarbons for this whole procedure can be calculated from the NMHC's Henry's constant and the ratio of the volumes of helium and seawater equilibrated. It was compared to the measured efficiency determined from successive extractions from a given seawater sample. This experimental efficiency was found to be better than 95% for the C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> NMHC and 90% for isoprene. Taking into account this efficiency, and the minimum detectable limit for isoprene by our chromatographic procedure, the detection limit of isoprene in the seawater samples was estimated at  $20 \times 10^{-12}$  liter/liter (20 pptv).

Laboratory tests were made in order to check the storage efficiency of the NMHC in the canisters. Analyses were performed on air samples containing 0.05-0.1 ppbv and 2 ppbv of isoprene as well as other NMHC in the sub-ppb levels. The storage efficiency of isoprene increases with its concentration and decreases with the storage duration. For a 2-ppb level of isoprene, no significant losses (within the accuracy of the measurements) were found over a six-month period. On the opposite, detectable losses of isoprene (and hexene) were found for sub-ppb levels. For a typical concentration of 0.08 ppbv of isoprene, corresponding to a seawater sample content of 0.3 ppbv, significant losses reached about 14 % over a 4-week period and 50 - 70% over a 6-month period [Kanakidou, 1988]. For this reason the samples were analysed in the laboratory within one month after their collection.

NMHC were analyzed using a technique previously described [Bonsang et al., 1988; Kanakidou, 1988] and based on capillary gas chromatography with a detection by flame ionization. A porous-layer open tubular column (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl) was used, and the gas sample concentrated on a tenax GC trap cooled at -120° C; the samples were thermodesorbed from the trap and introduced into the column during a temperature program starting at -80° C. A typical chromatogram showing the presence of isoprene at a retention time of 21.75 min, at a concentration of 0.695 ppbv in a sea water sample, is shown in Figure 1.

In order to ascertain the presence of isoprene in our samples the following available isomers were studied: 3-methyl-1,2-butadiene, cyclopentene, cis-1,3-pentadiene, trans-1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene, and 1-pentyne. We checked that their retention times were significantly different from that of isoprene.

Finally, isoprene was identified in several samples by Gas chromatography-mass spectrometry using a 5890 Hewlett Packard GC, coupled with a 5970 series mass selective detector.

A possible contamination by the extraction system was first checked. Ultra pure helium, previously analyzed for its hydrocarbon content, was introduced in the bubbling chamber at the flow rate and over a time period identical to those of the

Copyright 1992 by the American Geophysical Union.

Paper number 92GL00083

0094-8534/92/92GL-00083\$03.00



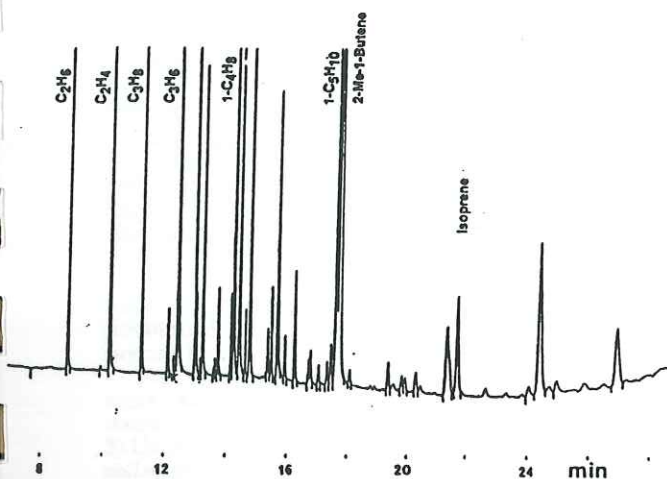


Fig 1. Chromatogram of dissolved NMHC in seawater.

experimental conditions. A very slight contamination of few pptv was observed for alkanes and alkenes. No detectable contamination (i.e. below 2 pptv) was noted for isoprene. In a second step, the contamination by the "Go Flo" sampling bottles was also checked. For this purpose, through several experiments, distilled as well as sea water was introduced in the bottle and stored for two hours. The NMHC content of the stored water was analyzed and compared to the initial content of the water used. No significant difference was found within the accuracy of our measurements.

Three daytime profiles and one nighttime profile are shown in Figures 2a to 2c, together with those of ethene and propene and typical fluorescence and temperature profiles obtained in Mediterranean. A more or less sharp maximum is observed for these NMHC at 40 m depth in both the Mediterranean and the South Pacific, reaching up to 3 ppbv for isoprene. In the Mediterranean, the isoprene maximum appears slightly above the fluorescence peak situated at 60 m depth. Below 100 m in Mediterranean and 200 m in Pacific, isoprene concentrations are very low, but often measurable. The isoprene content decreases more or less rapidly from the depth of the concentration maximum to the sea surface, where its concentration is of the order of 0,15 to 0,5 ppbv in the Mediterranean and a little more in the Pacific.

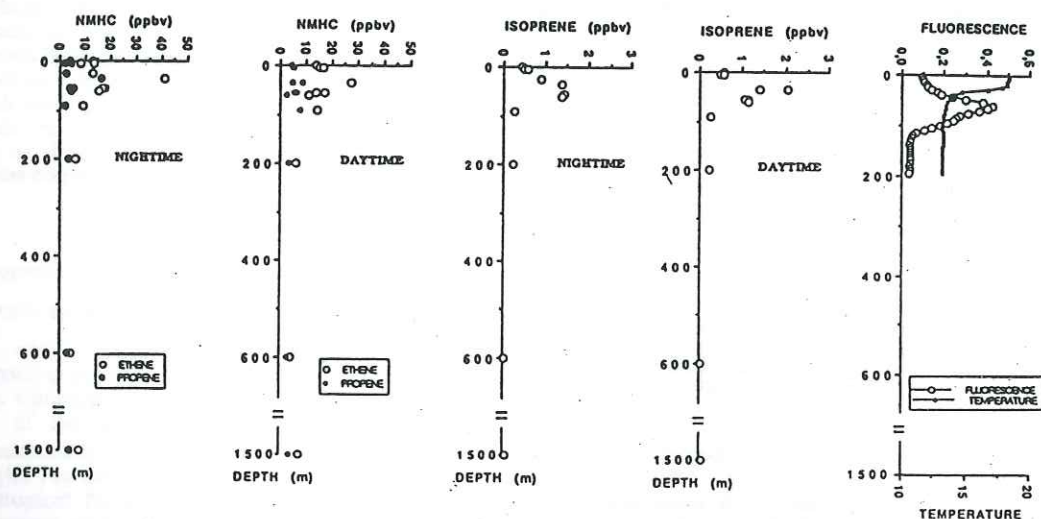


Fig. 2-a Vertical profiles in seawater of fluorescence (arbitrary units), temperature (°C), isoprene, ethene and propene (ppbv)

or 10<sup>-9</sup> litre of gas per litre of water at 25°C) during the DYFAMED campaign in October 1989.

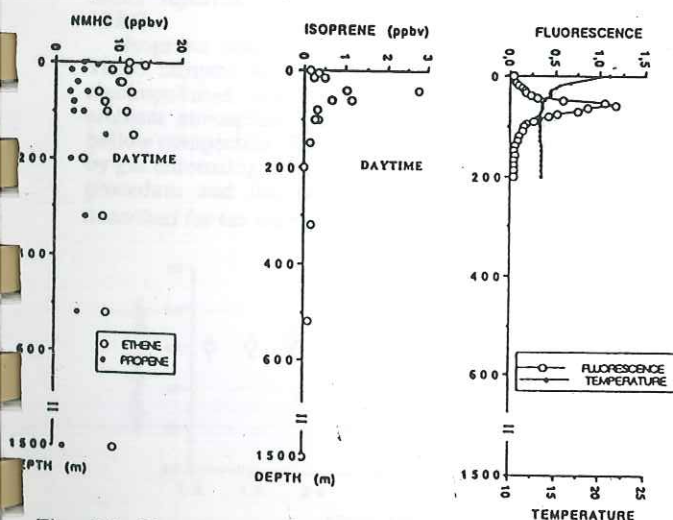


Fig. 2-b Vertical profiles in seawater of fluorescence, temperature, isoprene, ethene and propene during the DYFAMED campaign in May 1990.

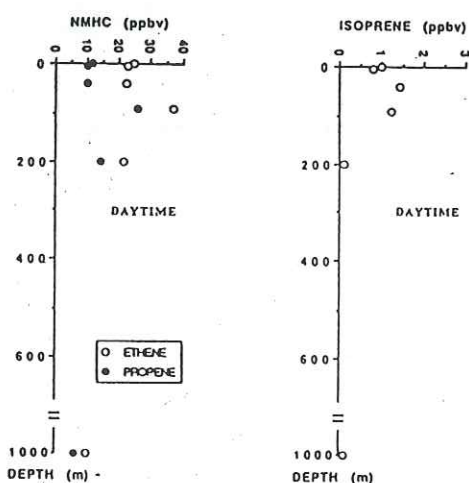


Fig. 2-c Vertical profiles in seawater of isoprene, ethene and propene in South Pacific Ocean (April 1990).



Even though the presence of isoprene in sea water is almost certainly related to biological activity, its cycle of production, transport and destruction remains to be understood. This cycle seems to be characterized by the following observations:

-the vertical profiles of isoprene in the Mediterranean are very similar in October and May, despite the differences in temperature profiles and, more particularly, the thermocline depth (Figures 2a and 2b); A similarity between the distributions of isoprene and fluorescence can be noted, however, it appears that isoprene systematically peaks at shallower depth relative to fluorescence. For this reason a direct link between isoprene and chlorophyll cannot be established, but a production process by degradation of an organic precursor is highly probable.

-no significant variation was observed between day and night, as shown in Figure 2a, nor during 36 hours of monitoring the isoprene concentration at 15m depth (Figure 3). Unfortunately no time series were available for samples collected at the peak maximum.

-these profiles can be very different from those obtained simultaneously for other NMHC. Particularly, ethene and propene, which are the main hydrocarbon found in seawater present in one case (Figure 2a) a maximum close to that of isoprene, but this effect is not observed in the second experiment (Figure 2b).

These observations could be accounted for by a biochemical production of isoprene in the euphotic layer followed by its photodestruction in this layer with a residence time of several days.

All these processes result in the presence of isoprene in surface sea water, at concentrations between 0.15 and 2.22 ppbv, as shown in Table 1, which gathers all available data with the corresponding ethene and propene figures.

#### Isoprene in marine atmosphere

Isoprene is very rapidly oxidized in air by  $O_3$ , OH and  $NO_3$  radicals with kinetic constants of  $120 \times 10^{-18}$ ,  $102 \times 10^{-12}$ , and  $320 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectively [Atkinson et al., 1984; Atkinson, 1986; Davenport and Singh, 1987]. Consequently, its atmospheric residence time is very short, of the order of 2 hours at noon, when the OH concentration is close to  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , and about twice this figure by night. For this reason, its mixing ratio remains low, even near tropical forests, where it does not exceed 10 ppbv [Rasmussen and Khalil, 1988; Zimmerman et al., 1988; Bonsang et al., 1988], and offshore this concentration rapidly drops to very small figures usually below the usual detection limits reported of 10 pptv [Greenberg and Zimmerman, 1984].

Isoprene was also measured in atmospheric samples. These samples were collected in evacuated stainless steel electropolished canisters at different marine sites either at ambient atmospheric pressure or with the help of a metal bellows compressor. These samples were analyzed for NMHC by gas chromatography using the same cryogenic enrichment procedure and the same analytical device as previously described for sea water samples.

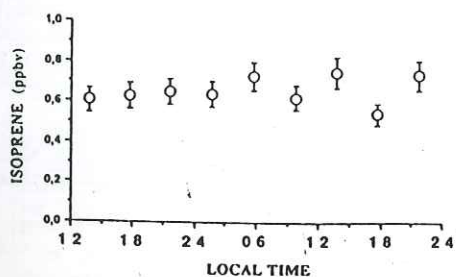


Fig. 3 Diurnal variation of the isoprene concentration in seawater at 15 m. depth (Mediterranean, May 1990).

TABLE 1. Isoprene, ethene and propene concentrations in the surface seawater

Date	Local time	Position	Isoprene (10 <sup>-9</sup> l. of gas/l. of water)	Ethene (10 <sup>-9</sup> l. of gas/l. of water)	Propene (10 <sup>-9</sup> l. of gas/l. of water)
May 29 1987	1200	23°57'N (1,a) 154°10'W	0.178	14.14	6.48
June 04 1987	1430	18°04'S (2,a) 140°58'W	0.076	2.73	5.87
April 05 1990	0700	" (2,a)	0.771	22.45	12.80
	1100	" (2,c)	1.569	21.83	8.35
	1100	" (2,b)	1.581	23.93	8.51
April 04 1990	1400	15°08'S (3,a) 148°15'W	0.992	24.91	11.55
April 03 1990	0700	16°02'S (4,a)	0.829	27.10	18.94
	1100	145°36'W (4,b)	1.394	21.12	11.93
April 03 1990	1400	16°56'S (5,a) 144°20'W (5,c) (5,b)	0.708 1.137 0.959	27.43 18.61 32.21	9.91 7.15 13.70
April 04 1990	0600	16°48'S (6,a)	0.573	21.38	8.28
	0730	143°17'W (6,c)	1.037	20.29	12.89
	0730	(6,b)	0.923	27.59	13.15
April 04 1990	1400	16°32'S (7,a)	0.974	18.27	9.74
	1400	143°39'W (7,c)	2.222	55.81	43.75
	1400	(7,b)	1.051	47.12	16.37
Oct.24 1989	1600	43°36'N (8,a)	0.569	13.94	4.19
	2105	07°29'E (8,a)	0.417	12.79	3.74
May 16 1990	1400	" (8,a)	0.246	10.57	4.73
May 17 1990	0545	" (8,a)	0.290	14.64	6.64
	2145	" (8,a)	0.220	11.34	11.15
May 21 1990	1725	" (8,a)	0.147	11.67	4.45

(1) North Pacific; (2 to 7) South Pacific; (2) Hao atoll; (3) Tikeau atoll; (4) Fakarava atoll; (5) Kauehi atoll; (6) Makemo atoll; (7) Marutea atoll; (8) Mediterranean.  
(a) Open Ocean; (b) Lagoon, (c) Pass.

Air samples were collected monthly from March 1986 to May 1987 at Amsterdam island (Terres Australes et Antarctiques Françaises), in the middle of southern Indian Ocean and analyzed after a time lag of about six months. The isoprene mixing ratio was always less than our detection limit of 2 pptv; however, as previously pointed out, very significant losses in the canisters for these very low concentration prevent to conclude whether initial concentrations were higher. If so, they probably did not exceed 10 to 20 pptv.

Over the Hao atoll (Tuamotu archipelago) we have measured in air masses blowing directly from the ocean detectable levels which, however, did not exceed 36 pptv (Table 2).

Taking into account Henry's constant for isoprene in water (3.1 mol/mol) [Mc Kay and Shiu, 1981], the equilibrium concentration in the atmosphere should be of the order of  $10^2$  to  $10^3$  pptv. The superficial sea water is therefore supersaturated in isoprene by one or two orders of magnitude.

We can infer from these observations that there exists a small flux of isoprene from the sea surface toward the lower marine atmosphere. Considering the marine flux of ethene (15 Mt per year) [Bonsang et al., 1988], and taking into account respective concentrations of ethene and isoprene in surface sea water (15 and 0.5 ppbv) and a molar ratio 2.5, its oceanic source is estimated to be of the order of 1.2 Mt per year. This is a small value, as compared with the marine fluxes of the other NMHC; it is also practically negligible in the global burden of isoprene.

The importance of the marine source of isoprene could rather result from its short atmospheric lifetime, which



enables ruling out any long range transport of this gas from remote continents. Moreover, it can be ascertained that, when detected in open ocean, atmospheric isoprene was outgassed from the sea surface within the last two or three hours.

A good example of this is given by the rapid and strong variations observed over the Hao atoll for the isoprene mixing ratios, relative to those of ethene and propene (Table 2). In effect, the ratio ethene/isoprene in the water of the South Pacific is between 19 and 79, with an average of 37. By contrast, we can see in Table 2 that in air this ratio varies between 39 and values as high as 1197. Similar observations can be done for propene. This could be accounted for by the existence of discontinuous emissions of NMHC followed by a rapid decay of isoprene relative to ethene and propene during time spans of a few hours.

TABLE 2. Isoprene, ethene and propene concentrations in the marine atmosphere over the Hao atoll

Date	Local time	Altitude m.	Isoprene (pptv)	Ethene (pptv)	Propene (pptv)
May 31 1987	1450	0	36	1225	1465
	1430	100	<2	865	732
	1200	400	10	171	936
	1200	1000	<2	244	56
June 10 1987	1820	0	<2	2395	1779
	1744	500	4	3944	4522
June 11 1987	0655	0	<2	172	584
	1000	375	15	231	582
	1000	1595	6	534	1078

### Conclusion

Considering the depth profiles of dissolved hydrocarbons in seawater, it appears that isoprene presents a vertical distribution very close to that of fluorescence which mainly represents the content of chlorophyll. Therefore, it is probably produced in the subsurface by biological processes, and has a lifetime long enough in water to reach the surface where it is still supersaturated with respect to its atmospheric concentrations. Similarly to other light non methane hydrocarbons (mainly ethene and propene), it appears therefore that the ocean is also a source of isoprene for the atmosphere. Its oceanic source is estimated to be of the order of 1 Mt/year, i.e. about one order of magnitude lower than the oceanic source of ethene.

Isoprene is rapidly destroyed in the marine atmosphere by ozone and OH radicals and its atmospheric concentrations rarely exceed the detection limit of our technique of 2 pptv. On the whole, isoprene is probably of minor importance in the global budget of oxydants in the remote marine boundary layer, however, due to its high reactivity in the atmosphere and simultaneously its strong correlation with biological activity, the local production of its oxygenated derivatives such as aldehydes could be enhanced in eutrophic areas [Carrier et al., 1988; Arlander et al., 1990]. Besides, providing significant improvements in the detection procedure and in the accuracy of the measurement techniques for ambient levels of the order of pptv, marine isoprene could be used as a tracer of major interest in the field of sea-air exchanges.

**Acknowledgments.** We thank the Direction des Centres d'Expérimentation Nucléaire and the Service Mixte de Sécurité Radiologique, (Commissariat à l'Energie Atomique) and more particularly J. Rancher and E. Fontaine, as well as the team of RV Korotneff, for logistic support and sample collection. C.Hertz and R.Vulpian from Direction des Etudes et Techniques Nouvelles, Gaz de France, are greatly acknowledged for mass spectrometry analysis. This work was funded by Centre National de la Recherche Scientifique

(PIREN), and Commissariat à l'Energie Atomique. This is a CFR contribution n° 1231.

### References

- Arlander D.W., D.R. Cronn, J.C. Farmer, F.A. Menzia, and H.H. Westberg, Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res.* **95**, 16391-16403, 1990.
- Atkinson, R., S.M. Aschmann, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr., Kinetics of the gas-phase reaction of NO<sub>3</sub> radical with a series of dialkenes, cycloalkenes and monoterpenes at 295 ± 1°K, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 370-375, 1984.
- Atkinson R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.* **8**, 69-201, 1986.
- Bonsang, B., M. Kanakidou, G. Lambert, and P. Monfray, The marine source of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> aliphatic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* **6**, 3-20, 1988a.
- Bonsang, B., M. Kanakidou, and G. Lambert, Vertical profiles and fluxes of NMHC in the equatorial forest of Congo, *EOS*, **69**, 1066, 1988b.
- Bonsang, B., and G. Lambert, Air sea exchanges of non methane hydrocarbons, *Proceeding of EUROTRAC Symposium 90*, 81-82, 1990.
- Carrier P., P. Fresnet, V. Lescoat, S. Pashalidis and G. Mouvier, Formaldehyde background levels over the Atlantic ocean during the Polarstern crossing from Bremerhaven to Rio Grande do sul, *Cost 611 WP III: CEE air Pollution research report*, **14**, S. Beilke, J. Morelli, G. Angeletti eds., 55, 1988.
- Davenport J.E., and H.B. Singh, Systematic development of reactive tracer technology to determine hydroxyl radical concentrations in the troposphere, *Atmos. Env.* **21**, 1969-1981, 1987.
- Greenberg J.P., and P.R. Zimmerman, Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmospheres, *J. Geophys. Res.* **89**, 4767-4778, 1984.
- Kanakidou, M., B. Bonsang, J.C. Le Rouley, G. Lambert, D. Martin, and G. Sennequier, Marine source of atmospheric acetylene, *Nature*, **333**, 51-52, 1988.
- Kanakidou, M., Contribution à l'étude des sources des hydrocarbures légers non méthaniques dans l'atmosphère, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris VI, 193 p., 1988.
- Lamb, B., A. Guenther, D. Gay and H. Westberg, A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, *Atmos. Env.* **21**, 1695-1705, 1987.
- Lamontagne, R.A., J.W. Swinnerton and V.J. Linnenbom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons in the North and South Pacific, *Tellus*, **26**, 71-77, 1973.
- Mc Kay D., and W.Y. Shiu, Critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 1175-1199 (1981).
- Plass, C., R. Koppmann and J. Rudolph, Light hydrocarbons in the surface water of the mid-Atlantic, *J. Atmos. Chem.* (in press), 1991.
- Rasmussen, R.A. and M.A.K. Khalil, Isoprene over the Amazon basin, *J. Geophys. Res.* **93**, 1417-1421, 1988.
- Zimmerman, P.R., Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories, *Rep. EPA 450/4-79-004*, Environ. Prot. Agency, Washington, D.C., 1979.
- Zimmerman, P.R., J.P. Greenberg, and C.E. Westberg, Measurements of atmospheric hydrocarbon and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer, *J. Geophys. Res.* **93**, 1407-1416, 1988.
- B. Bonsang, C. Polle and G. Lambert, Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire Mixte CNRS/CEA, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France.

(Received June 13, 1991;  
Accepted September 28, 1991)



ANNEXE CTABLEAU DE RESULTATS NMHC DANS L'EAU DE MER

Dans les tableaux suivants sont présentés les résultats obtenus lors de la campagne de mai 1990 en Méditerranée dans le cadre du projet DYFAMED.

Les tableaux C.1 et C.2 indiquent respectivement les concentrations obtenues pour des hydrocarbures de deux à six atomes de carbone dans les échantillons d'eau prélevés suivant un profil vertical profond de 0 à 1500 m et selon un profil vertical serré de la surface à 300 m de profondeur.

Les tableaux C.3 et C.4 donnent les teneurs de ces mêmes hydrocarbures dans l'eau prélevée respectivement à 15 m de profondeur et en surface suivant un cycle de 36 heures avec collection d'échantillons toutes les quatre heures.

Les observations en isoprène ( $C_5H_8$ ) sont représentées en caractères gras.

P (m)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
5	14,157	6,599	1,299	1,645	1,986	0,193	0,627
15	8,849	2,560	1,348	0,845	0,623	0,377	0,961
40	10,103	3,425	1,226	1,421	1,662	0,287	1,014
60	6,835	2,361	1,059	1,106	0,894	0,151	0,515
100	11,202	2,927	1,371	0,944	0,738	0,367	1,074
150	12,349	7,869	1,003	2,792	2,623	0,350	0,926
200	4,537	2,565	1,285	1,275	1,295	0,193	0,338
320	7,607	4,820	1,871	2,190	1,971	0,177	0,668
520	8,215	3,684	0,936	1,063	0,819	0,179	0,475
1500	9,429	1,535	1,494	1,535	1,691	0,387	0,709

P (m)	t-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	c-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,2but.	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
5	0,249	1,704	2,124	0,173	0,143	0,222	0,627
15	0,261	0,840	1,512	0,222	0,797	0,121	0,961
40	0,227	1,458	1,504	0,241	1,236	0,231	1,014
60	0,199	1,074	1,127	0,199	0,146	0,117	0,515
100	0,271	1,160	2,109	0,261	0,773	0,151	1,074
150	0,339	2,500	2,201	0,411	0,170	0,370	0,926
200	0,156	0,656	0,796	0,161	0,114	0,140	0,338
320	0,148	1,603	1,575	0,134	0,110	0,434	0,668
520	0,235	1,477	3,571	0,226	0,141	0,113	0,475
1500	0,181	1,379	2,968	0,176	0,226	0,156	0,709

P (m)	1,3but.	2M2B	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2M1B	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
5	0,193	0,128	1,591	2,944	0,489	0,346	0,380
15	0,130	0,270	0,502	5,125	0,367	0,502	0,159
40	0,412	0,287	1,102	1,314	0,870	2,763	0,412
60	0,155	0,112	0,515	0,272	0,277	0,666	0,291
100	0,131	0,306	0,618	1,1150	0,442	0,351	0,326
150	0,365	0,082	1,378	0,509	0,895	0,139	0,859
200	0,541	0,099	0,323	0,219	0,224		0,203
320	0,134	0,072	1,327	0,296	0,386		0,410
520	0,193	0,183	0,645	0,273	0,593	0,108	0,343
1500	0,156	0,201	0,730	0,242	0,468		0,438

Tableaux C.1 : concentration des NMHC (enppbv) pour le profil vertical profond réalisé en mai 1990 en Méditerranée. Les termes en but. et MB sont les butadiènes et les méthyl butènes. P est la profondeur de prélèvement.



P (m)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
5	11,674	4,451	1,009	1,566	1,642	0,248	0,654
15	11,429	4,517	1,130	1,532	1,849	0,144	0,461
40	10,489	3,411	1,488	1,708	2,070	0,162	0,578
60	12,013	5,042	1,444	3,398	1,979	0,365	0,768
80	7,802	2,935	1,368	1,285	1,567	0,107	0,419
100	8,205	4,461	1,317	1,515	1,233	0,322	0,569
300	9,656	4,465	1,071	1,936	1,663	0,335	0,958

P (m)	t-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	c-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,2but.	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
5	0,213	1,409	2,266	0,177	0,264	0,228	0,395
15	0,154	1,299	1,135	0,114	0,134	0,094	0,526
40	0,113	1,282	0,719	0,108	0,108	0,103	0,881
60	0,316	1,395	1,225	0,321	0,228	0,131	0,992
80	0,180	1,236	0,759	0,200	0,083	0,088	0,350
100	0,024	1,258	1,337	0,218	0,158	0,114	0,339
300	0,268	1,916	1,751	0,294	0,304	0,170	0,582

P (m)	1,3but.	2M2B	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2M1B	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
5	0,198	0,122	0,471	1,582	0,309	0,147	0,218
15	0,144	0,064	0,778	2,613	0,278	0,243	0,208
40	0,088	0,093	1,057	2,183	0,460	1,018	0,313
60	0,102	0,190	0,861	0,316	0,481	1,147	0,272
80	0,180	0,063	0,706	0,185	0,258	0,321	0,404
100	0,124	0,104	0,573	0,203	0,480	0,262	0,376
300	0,211	0,160	0,015	0,805	0,546	0,170	0,489

Tableaux C.2 : concentration des NMHC (en ppbv) pour le profil vertical de 0 à 300 m réalisé en mai 1990 en Méditerranée. Les termes en but. et MB sont les butadiènes et les methyl butènes. P est la profondeur de prélèvement.

H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
13h45	25,912	16,405	1,889	3,047	2,711	0,413	1,346
17h45	14,052	7,000	1,702	1,656	1,651	0,213	0,737
21h45	10,034	3,516	1,650	1,161	1,137	0,186	0,659
01h45	21,869	7,657	1,690	2,357	0,965	0,179	0,501
05h45	10,910	4,648	1,135	0,908	1,016	0,134	0,547
09h45	32,811	15,778	1,349	1,770	0,946	0,423	0,707
13h45	19,451	5,945	1,779	1,640	0,297	0,124	0,650
17h45	16,833	5,238	2,019	1,582	1,145	0,210	0,431
21h45	19,409	8,160	3,029	3,013	2,471	0,222	0,688
01h45	16,546	6,251	1,049	1,806	1,350	0,183	1,025
H	t-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	c-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,2but.	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
13h45	0,904	5,066	4,557	0,774	0,372	0,726	1,442
17h45	0,208	2,301	2,794	0,066	0,142	0,274	0,879
21h45	0,176	1,036	1,454	0,146	0,196	0,257	0,795
01h45	0,463	1,677	2,247	0,322	0,301	0,111	0,596
05h45	0,217	1,341	1,682	0,186	0,253	0,093	0,903
09h45	0,781	3,668	8,750	0,647	0,329	0,179	0,836
13h45	0,210	2,406	2,492	0,153	0,134	0,273	0,990
17h45	0,221	1,460	4,486	0,160	0,133	0,232	0,647
21h45	0,266	2,178	2,037	0,228	0,206	0,748	0,910
01h45	0,249	2,168	2,544	0,188	2,464	0,118	1,204
H	1,3but.	2M2B	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2M1B	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
13h45	0,615	0,332	2,884	5,460	0,908	<b>0,606</b>	1,480
17h45	0,157	0,163	1,788	5,070	0,569	<b>0,625</b>	0,518
21h45	0,342	0,106	0,734	5,204	0,493	<b>0,644</b>	0,241
01h45	0,195	0,285	0,754	4,699	0,554	<b>0,633</b>	0,353
05h45	1,140	0,155	1,264	4,261	0,402	<b>0,722</b>	0,325
09h45	0,284	0,329	1,553	5,570	0,338	<b>0,617</b>	0,652
13h45	0,445	2,133	6,701	11,254	0,531	<b>0,741</b>	0,693
17h45	0,166	0,133	0,697	5,897	0,409	<b>0,537</b>	0,293
21h45	0,244	0,163	1,544	4,974	0,639	<b>0,726</b>	0,526
01h45	0,216	0,183	1,552	3,170	0,546	<b>0,917</b>	0,484

Tableaux C.3 : concentration des NMHC (en ppbv) relatives au cycle de 36 à 15 m de profondeur réalisé en mai 1990 en Méditerranée. Les termes en but. et MB sont les butadiènes et les méthyl butènes. H est l'heure locale de prélèvement.



H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
13h45	10,567	4,727	1,370	1,119	0,868	0,206	0,437
05h45	14,642	6,645	0,958	1,172	0,456	0,137	0,838
21h45	11,339	11,151	1,026	0,837	0,869	0,110	0,319

H	t-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	c-2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,2but.	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
13h45	0,256	1,591	2,710	0,201	0,241	0,206	0,497
05h45	0,284	2,452	2,392	0,225	0,169	0,115	1,478
21h45	0,241	1,716	2,119	0,188	0,115	0,230	0,492

H	1,3but.	2M2B	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2M1B	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
13h45	1,736	0,186	0,943	2,419	0,356	<b>0,246</b>	0,457
05h45	0,197	0,137	1,971	2,633	0,629	<b>0,290</b>	0,624
21h45	0,225	0,120	1,292	2,240	0,126	<b>0,220</b>	0,398

**Tableaux C.4** : concentration des NMHC (en ppbv) relatives au cycle de 36 en surface réalisé en mai 1990 en Méditerranée. Les termes en but. et MB sont les butadiènes et les méthyl butènes. H est l'heure locale de prélèvement.



ANNEXE DCALCUL DE LA CONCENTRATION EN CO DES BULLES D'AIR PIEGEES  
DANS LA GLACE**1. Calcul de la concentration brute (C) et de l'erreur expérimentale correspondante ( $\Delta C$ ).**

Lors d'une analyse, la pression  $P_i$  de gaz détendu dans la boucle d'injection est lue au Barocel, et la hauteur  $h_i$  du pic correspondant est notée sur la table enregistreuse. La courbe d'étalonnage (figure D.1) associe à  $h_i$  la pression  $P_{ét}$  du gaz étalon de concentration  $C_{ét}$ . La teneur en CO (C) de l'échantillon est alors :

$$C = \frac{P_{ét}}{P_i} \times C_{ét}$$

et l'erreur expérimentale sur C ( $\Delta C$ ) est :

$$\Delta C = \left[ \frac{\Delta P_{ét}}{P_{ét}} + \frac{\Delta P_i}{P_i} + \frac{\Delta C_{ét}}{C_{ét}} \right] \times C$$

$\Delta P_i$  est l'erreur faite sur la lecture de la pression totale.  $\Delta C_{ét}$  correspond à l'incertitude sur la valeur absolue de  $C_{ét}$  et à l'effet d'éventuelles microfuites dans la ligne du gaz étalon. C'est une erreur systématique qui n'augmente pas la dispersion des points de l'étalonnage, et n'influe donc pas sur la précision expérimentale.  $\Delta P_{ét}$  est l'erreur provenant de l'étalonnage et de la mesure de la hauteur du pic de CO.

Avant chaque analyse, un étalonnage associe à la pression  $p$  de gaz étalon une hauteur  $h$  du pic de CO. La réponse du détecteur est pratiquement linéaire dans la gamme de pression totale rencontrée au cours de l'analyse (figure D.1), on peut donc calculer la régression du premier degré suivante :

$$h = a p + b$$

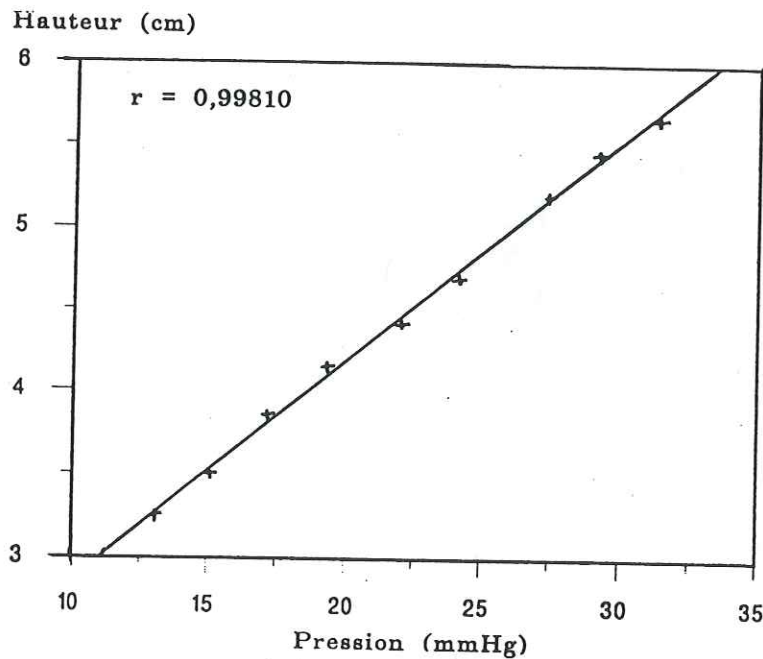
ou encore,

$$h = a (p - p^*) + h^*$$

avec

$$p^* = \frac{\sum p_j}{N}, \quad h^* = \frac{\sum h_j}{N}, \quad a = \frac{\sum (p_j - p^*) (h_j - h^*)}{\sum (p_j - p^*)^2}$$

N étant le nombre d'injections.



**Figure D.1** : droite d'étalonnage pour la quantification du CO dans un échantillon de glace.

L'erreur  $\Delta P_{\text{ét}}$  est estimée par la méthode de Student en faisant les hypothèses suivantes :

- La pression du gaz étalon injecté est connue exactement. Ceci n'est pas le cas, mais l'erreur sur la pression  $p$  introduit une erreur sur la hauteur  $h$  du pic de CO qui est prise en compte.
- La variation de  $h$  à  $p$  fixée suit une loi normale.
- La variance résiduelle de  $h$  est indépendante de  $p$ . Cette condition est assurée car on travaille dans des gammes réduites de pression.
- La moyenne de  $h$  à  $p$  fixée est une fonction linéaire de  $p$ . Cette hypothèse de

linéarité de l'étalonnage est vérifiée dans la gamme restreinte de pression où nous travaillons (figure D.1).

Moyennant ces hypothèses, on montre par la méthode de Student (CETAMA, 1969) que la variance résiduelle de  $h$  autour de la droite de régression est :

$$S_2^2 = \frac{\sum(h_j - h^*)^2 - a^2 \sum(p_j - p^*)^2}{N-2}$$

La variance de la pression déduite de l'étalonnage s'écrit :

$$S_p^2 = \frac{S_2^2}{a^2} \times \left[ 1 + \frac{1}{N} + \frac{(P_{\text{ét}} - p^*)^2}{\sum(p_j - p^*)^2} \right]$$

et l'intervalle de confiance sur  $P_{\text{ét}}$  est :

$$\Delta P_{\text{ét}} = S_p \times t_{1-\alpha/2}^{N-2}$$

où  $t_{1-\alpha/2}^{N-2}$  est la valeur de la variable de Student à  $N-2$  degrés de liberté, et au niveau de confiance 95% ( $1-\alpha/2 = 0,975$ ).

L'erreur expérimentale faite sur la mesure est alors :

$$\Delta C = \left[ \frac{S_p \times t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{P_{\text{ét}}} + \frac{\Delta P_i}{P_i} \right] \times C$$

L'erreur faite sur la lecture de la pression totale ( $\Delta P_i$ ) est de 0,02 mmHg.  $P_i$  est compris entre 15 et 50 mmHg. On a donc  $\Delta P_i/P_i < 0,2\%$ , et ce terme est négligé devant le premier terme qui se chiffre à plus de 2% (2 à 10%).

On obtient donc :

$$\Delta C \sim C \times \frac{S_p \times t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{P_{\text{ét}}}$$



## 2. Calcul de la concentration corrigée (Cc) et de l'erreur expérimentale correspondante ( $\Delta Cc$ ).

Lors des différents tests, une contamination systématique de  $8,79 \cdot 10^{-12}$  mol de CO a été enregistrée. La concentration de chaque échantillon de glace naturelle est corrigée en tenant compte de cette contamination.

Le nombre de mole N de gaz extrait de la glace est déterminé à l'aide des deux premières détente de gaz dans la ligne de dosage.

Première détente :

$$P_0 \times \frac{V_g - V_i}{T_g} = P_1 \times \left[ \frac{V_g - V_i}{T_g} + \frac{V_l}{T_l} \right] = N R$$

avec  $P_0$  : pression du gaz dans le volume mort de la cellule en verre

$P_1$  : pression dans la ligne après la première injection

$V_i$  : volume de l'échantillon de glace

$V_g$  : volume de la cellule

$V_l$  : volume de la ligne ( $\sim 22,7$  cc)

$T_g$  : température de la cellule au cours de la détente

$T_l$  : température du laboratoire ( $\sim 295^\circ\text{F}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits.

Seconde détente :

$$P_1 \times \frac{V_g - V_i}{T_g} = P_2 \times \left[ \frac{V_g - V_i}{T_g} + \frac{V_l}{T_l} \right]$$

avec  $P_2$  pression dans la ligne après la seconde détente.

On a donc :

$$\frac{P_1}{P_2} = \left[ \frac{V_g - V_i}{T_g} + \frac{V_l}{T_l} \right] / \frac{V_g - V_i}{T_g}$$

$$\frac{V_g - V_i}{T_g} = \frac{1}{P_1/P_2 - 1} \times \frac{V_l}{T_l}$$

et

$$N = \frac{1}{R} \times P_1 \times \frac{V_l}{T_l} \times \left[ \frac{1}{P_1/P_2 - 1} + 1 \right]$$

A l'aide des tests avec glace sans bulle et gaz étalon, on peut calculer le nombre de mole de CO lié à la contamination ( $N_{co_{cont.}}$ ) :

$$N_{co_{cont.}} = N \times (C - C_{ét})$$

avec  $C_{ét}$  la concentration en CO du gaz initialement utilisé avec la glace sans bulle, et  $C$  la concentration en CO du gaz recueilli dans le volume mort de la cellule après fusion et regel de la glace sans bulle en présence de gaz étalon.

La concentration ( $C_c$ ) de CO corrigée de la contamination pour chaque échantillon de glace naturelle s'écrit :

$$C_c = \frac{N_{co} - N_{co_{cont.}}}{N}$$

avec  $N_{co}$  le nombre de mole de CO dans le gaz de concentration  $C$  extrait de la glace ; ( $N_{co} = N C$ ).

L'erreur sur  $N_{co_{cont.}}$  s'écrit :

$$\Delta N_{co_{cont.}} = \left[ \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta C + \Delta C_{ét}}{C - C_{ét}} \right] \times N_{co_{cont.}}$$

$\Delta N$  correspond aux incertitudes sur les mesures de volume, pression et températures. Ces erreurs sont considérées négligeables devant l'erreur sur la concentration  $\Delta C$  d'où :

$$\Delta N_{co_{cont.}} = N_{co_{cont.}} \times \frac{\Delta C + \Delta C_{ét}}{C - C_{ét}}$$

Les résultats des différents tests initiaux montrent une dispersion  $2\sigma$  de  $N_{co_{cont.}}$  plus importante que l'incertitude expérimentale correspondante. C'est donc cette dispersion que l'on considère dans le calcul de l'erreur expérimentale corrigée  $\Delta C_c$ , et on a :

$$\frac{\Delta C_c}{C_c} = \frac{\Delta N_{co} + 2\sigma}{N_{co} - N_{co_{cont.}}} + \frac{\Delta N}{N}$$

Comme  $\Delta N$  est négligeable,  $\Delta N_{co} = N_{co} \frac{\Delta C}{C}$  et on obtient :

$$\Delta C_c = C_c \times \frac{N_{co} \Delta C / C + 2\sigma}{N_{co} - N_{co_{cont.}}}$$



## BIBLIOGRAPHIE

- Adams J.M., Faure H., Faure-Denard L., McGlade J.M., Woodward F.I. (1990).  
Increases in terrestrial carbon storage from the last glacial maximum to the present. *Nature*, 348, 711-714.
- Altshuller. (1991).  
The production of carbon monoxide by the homogeneous  $\text{NO}_x$  induced photooxidation of volatile organic compounds in the troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13, 155-182.
- Altshuller A.P. (1991).  
Chemical reaction and transport of alkanes and their products in the troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, N°1, 19-61.
- Barnola J.M., Raynaud D., Neftel A., Oeschger H. (1983).  
Comparison of  $\text{CO}_2$  measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice. *Nature*, 303, 410-413.
- Barnola J.M. (1984).  
Etude des variations passées du  $\text{CO}_2$  atmosphérique à partir de l'air piégé dans la glace. *Thèse de 3<sup>ième</sup> cycle*, université scientifique technique et médicale de Grenoble.
- Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevich Y.S., Lorius C. (1987).  
Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Nature*, 329, 408-414.
- Blake D.R., Rowland F.S. (1986).  
Global atmospheric concentrations and sources strength of ethane. *Nature*, 321, 231-233.
- Bonsang B., Lambert G. (1985).  
Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 257-271.
- Bonsang B., Kanakidou M., Lambert G. (1987).  
Nonmethane hydrocarbons chemistry in the atmosphere of an equatorial forest : a case of indirect photochemical production of OH radicals. *Geophysical Research Letters*, 14, N°12, 1250-1253.
- Bonsang B., Kanakidou M., Lambert G., Monfray P. (1988).  
The marine source of  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  aliphatic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 6, 3-20.
- Brewer D.A., Auguston T.R., Levine J.S. (1983).  
The photochemistry of anthropogenic nonmethane hydrocarbons in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 88, 6683-6695.
- Brunke E.G., Scheel H.E., Seiler W. (1990).  
Trends of atmospheric  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{CH}_4$  as observed at Cape Point, South Africa. *Atmospheric Environment*, 24A, N°3, 585-595.



- Chameides W.L., Cicerone R.J. (1978).  
Effects of nonmethane hydrocarbons in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 83, C2, 947-952.
- Chameides W.L., Feshsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino C., Martinez J., Parrish D., Lonneman W., Lawson D.R., Rasmussen R.A., Zimmerman P., Greenberg J., Middleton P., Wang T. (1992).  
Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 97, N°D5, 6037-6055.
- Chappellaz J., Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevich Y.S., Lorius C. (1990).  
Ice core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature*, 345, 127-131.
- Chappellaz J. (1990).  
Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, université Joseph Fourier Grenoble I.
- Cicerone R.J. (1988).  
How has the atmospheric concentration of CO change?. *The changing atmosphere*; eds F.S. Rowland and I.S.A. Isaken, 49-61.
- Conrad R, Seiler W. (1982).  
Arid soils as a source of atmospheric carbon monoxide. *Geophysical Research Letters*, 9, 1353-1356.
- Craig, Chou. (1982).  
Methane : the record in polar ice cores. *Geophysical Research Letters*, 9, N°11, 1221-1224.
- Cronn, Bamesberger, menzia, Waylett A., Waylett S., Ferrara, Howard, Robinson. (1986).  
Atmospheric trace gaz trends at Palmer Station Antarctica : 1982-85. *Geophysical Research Letters*, 13, 1272-1275.
- Cronn D.R., Schilling K.J. (1988).  
Atmospheric trace gas studies in Antarctica. *Reviews of Geophysics*, 26, 497-518.
- Crutzen, Gidel. (1983).  
A two-dimensional photochemical model of the atmosphere 2. The tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl and the effect of various NO<sub>x</sub> sources on tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 88, C11, 6641-6661.
- Crutzen P.J., Delany A.C., Greenberg J., Haagenson P., Heidt L., Lueb R., Pollock W., Seiler W., Wartburg A., Zimmerman P. (1985).  
Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 233-256.
- Crutzen P.J., Zimmermann P.H. (1991).  
The changing photochemistry of the troposphere. *Tellus*, 43AB, 136-151.



- Dansgaard W., Clausen H.B., Gundestrup N., Hammer C.U., Johnsen S.F., Kristinsdottir P.M., Reeh N. (1982).  
A new greenland deep ice core. *Science*, 218, 1273-1277.
- Davenport J.E., Singh H. (1987).  
Systematic development of reactive tracer technology to determine hydroxyl radical concentrations in the troposphere. *Atmospheric Environment*, 21, N°9, 1969-1981.
- DeMore W.B., Molina M.J., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J. (1987).  
*Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling : Evaluation*, N°8, NASA, report N° NASA-CR-182919.
- Delmas R., Ascencio, Legrand M. (1980).  
Polar ice evidence that atmospheric CO<sub>2</sub> 20,000 years BP was 50% of present. *Nature*, 284, 155-157.
- Dickinson R.E., Cicerone R.J. (1986).  
Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*, 319, 109-115.
- Donahue N.M., Prinn R.G. (1990).  
Nonmethane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 95, N°D11, 18387-18411.
- Doskey P.V., Gaffney J.S. (1992).  
Nonmethane hydrocarbons in the arctic atmosphere at Barrow, Alaska. *Geophysical Research Letters*, 19, N°4, 381-384.
- Etheridge D.M., Pearman G.I., de Silva F. (1988).  
Atmospheric trace gaz variations as revealed by air trapped in an ice core from Law Dome, Antarctica. *Annals of glaciology*, 10, 28-33.
- Etheridge D.M., Pearman G.I., Fraser P.J. (1992).  
Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation rate antarctic ice core. *Nature*, soumis.
- Feniet C. (1990).  
L'acide méthanesulfonique dans la précipitation antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, université Joseph Fourier Grenoble I.
- Fraser P.J., Hyson P., Rasmussen R.A., Crawford A.J., Khalil M.K.A. (1986).  
Methane, carbon monoxide and methylchloroform in the southern hemisphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 3-42.
- Galbally (1972).  
Production of carbon monoxide in rain. *Journal of Geophysical Research*, 77, 7129-7132.
- Genthon C., Barnola J.M., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Barkov N.I., Korotkevich Y.S., Kotlyakov V.M. (1987).  
Vostok ice core : climatic reponse to CO<sub>2</sub> and orbital forcing changes over the last climatic cycle. *Nature*, 329, 414-418.

- Golitsyn G.S., Grechko E.I., Elansky N.F., Pugachev N.S. (1991).  
Some soviet measurements of trace gases. *Tellus*, 43AB, 164-175.
- Greenberg P.J., Zimmerman P.R. (1984).  
Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmospheres. *Journal of Geophysical Research*, 89, 4767-4778.
- Hard T.M., Chan C.Y., Mehrabzadeh A.A., Pan W.H., O'Brien R.J. (1986).  
Diurne cycle of tropospheric OH. *Nature*, 322, 617-620.
- Heidt L.E., Vedder J.F., Pollock W.H., Lueb R.A., Henry B.E. (1989).  
Trace gases in the antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 94, N°D9, 11599-11611
- Hough A.M., Johnson C.E. (1991).  
Modelling the role of nitrogen oxides, hydrocarbons and carbon monoxide in the global formation of tropospheric oxidants. *Atmospheric Environment*, 25A, N°9, 1819-1835.
- Hov O., Schmidbauer N., Oehme M. (1991).  
C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons in rural South Norway. *Atmospheric Environment*, 25A, N°9, 1981-1999.
- Isaksen I.S.A., Hov O. (1987).  
Calculation of trends in the tropospheric concentration of O<sub>3</sub>, OH, CH<sub>4</sub> and NO<sub>x</sub>. *Tellus*, 39B, 271-285.
- Jouzel J., Lorius C., Petit J.R., Genthon C., Barkov N.I., Kotlyakov V.M., Petrov V.M. (1989).  
Vostok ice core : a continuous isotopie temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*, 329, 403-407.
- Jouzel J., Raisbeck G., Benoist J.P., Yiou F., Lorius C., Raynaud D., Petit J.R., Barkov N.I., Korotkevich Y.S., kotlyakov V.M. (1989).  
A comparison of deep antarctic ice cores and their implication for climate between 65,000 and 15,000 years ago. *Quaternary Research*, 31, 135-150.
- Kanakidou M. (1988).  
Contribution à l'étude des sources des hydrocarbures légers non méthaniques dans l'atmosphère. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, université de Paris VII.
- Kanakidou M., Bonsang B., Le Roulley J.C., Lambert G., Martin D. Sennequier G. (1988).  
Marine source of atmospheric acetylene. *Nature*, 333, 51-52.
- Kanakidou M., Bonsang B., Lambert G. (1989).  
Light hydrocarbons vertical profiles and fluxes in a french rural area. *Atmospheric Environment*, 23, N°5, 921-927.
- Kasting J.F., Singh H.B. (1986).  
Nonmethane hydrocarbons in the troposphere : impact on the odd hydrogen and odd nitrogen chemistry. *Journal of geophysical research*, 91, 13239-13256.



- Kirchhoff V.W.J.H., Marinho E.V.A., Dias P.L.S., Pereira E.B., Calheiros R., André R., Volpe C. (1991).  
Enhancement of CO and O<sub>3</sub> from burnings in sugar cane fields. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, N°1, 87-102.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1984).  
Variability of CH<sub>4</sub> and CO at south pole. *Antarct. J.U.S.*, 19, 204-206.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1984).  
Carbon monoxide in the earth's atmosphere : increasing trend. *Science*, 224, 54-56.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1985).  
Causes of increasing atmospheric methane : depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. *Atmospheric Environment*, 19, N°3, 397-407.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1988).  
Carbon monoxide in the earth's atmosphere : indications of a global increase. *Nature*, 333, 242-245.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1990).  
The global cycle of carbon monoxide : trends and mass balance. *Chemosphere*, 20, N°1-2, 227-242.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1990).  
Global increase of atmospheric molecular hydrogen. *Nature*, 347, N°6295, 743-745.
- Khalil M.K.A., Rasmussen R.A. (1990).  
Atmospheric carbon monoxide : latitudinal distribution of sources. *Geophysical Research Letters*, 17, N°11, 1913-1916.
- Kirchhoff V.W.J.H., Marinho E.V.A. (1989).  
A survey of continental concentrations of atmospheric CO in the southern hemisphere. *Atmospheric Environment*, 23, N°2, 461-466.
- Klovov V.I.D., Yurganov L.N., Grechko E.I., Dzhola A.V. (1989).  
Spectroscopic measurements of atmospheric carbon monoxide and methane. 1 : latitudinal distribution. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8, 139-151.
- Lal M., Jain A.K. (1988).  
Climatic effect of observed changes in atmospheric trace gases at Antarctica. *Atmospheric Environment*, 22, N°9, 2047-2048.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G., Quarles T. (1985).  
Biogenic hydrocarbons emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *Journal of Geophysical Research*, 90, 2380-2390.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G. (1986).  
Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique. *Atmospheric Environment*, 20, 1-8.
- Lamb B., Guenther A., Gay D., Westberg H. (1987).  
A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmospheric Environment*, 21, N°8, 1695-1705.



- Lamontagne R.A., Swinnerton J.W., Linnenbom W.J. (1974).  
C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hydrocarbons in the north and south pacific. *Tellus*, 26, 71-77.
- Legrand M.R., Lorius C., Barkov N.I., Petrov V.N (1988).  
Vostok (Antarctica) ice core : atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years). *Atmospheric Environment*, 22, N°2, 317-331.
- Lightman P, Kallend A.S., Marsh A.R.W. (1990).  
Seasonal variation of hydrocarbons in the free troposphere at mid-latitudes. *Tellus*, 42B, 408-422.
- Logan J.A., Prather M.J., Wofsy M.J., McElroy M.B. (1981).  
Tropospheric chemistry : a global perspective. *Journal of Geophysical Research*, 86, 7210-7254.
- Lorius C., Raynaud D. (1983).  
Record of past atmospheric CO<sub>2</sub> from tree-ring and ice core. *Climate Research*, 145-176.
- Lorius C, Jouzel J., Ritz C., Merlivat L., Barkov N.I., Korotkevich Y.S., Kotlyakov V.M. (1985).  
A 150,000-year climatic record from antarctic ice. *Nature*, 316, 591-596.
- Lu Y., Khalil M.K.A. (1992).  
Model calculations of night-time atmospheric OH. *Tellus*, 44B, 106-113.
- Marenco A., Macaigne M., Prieur S. (1989).  
Merdional and vertical CO and CH<sub>4</sub> distributions in the background troposphere (70°N-60°S; 0-12 Km altitude) from scientific aircraft measurements during the stratoz III experiment (june 1984). *Atmospheric Environment*, 23, N°1, 185-200.
- Maupetit F. (1992).  
Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes françaises. *Thèse de 1<sup>ère</sup> cycle*, université Jussieu Paris 7.
- McKeen S.A., Trainer M., Hsie E.Y., Tallamraju R.K., Liu S.C. (1990).  
On the indirect determination of atmospheric OH radical concentration from reactive hydrocarbon measurements. *Journal of Geophysical Research*, 95, N°D6, 7493-7500.
- Moor E., Stauffer B. (1984).  
Instruments and methods : a new dry extraction system for gases in ice. *Journal of glaciology*, 30, N°106, 358-361.
- Mopper K., Zhou X., Kieber R.J., Kieger D.J., Sikorski R.J., Jones R.D.. (1991).  
Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353, 60-62.
- Nair, Adamson. (1970).  
Physical adsorption of vapors in ice. III. Argon, nitrogen, and carbon monoxide. *Journal phys. chem.*, 145-176.

- Neftel A., Oeschger H., Schwander J., Stauffer B., Zumbunn R. (1982).  
Ice core sample measurements give atmospheric CO<sub>2</sub> content during the past 40,000 years. *Nature*, 295, 220-223.
- Neftel A., Moor E., Oeschger H., Stauffer B. (1985).  
Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries. *Nature*, 315, 45-47.
- Neftel A., Oeschger H., Staffelbach, Stauffer B. (1988).  
CO<sub>2</sub> record in the Byrd ice core 50,000-5000 years before present. *Nature*, 331, 609-611.
- Newell R., Reichle H., Seiler W. (1989).  
Le monoxide de carbone dans l'atmosphère. *Pour la science*, 146, 24-30.
- Pahaut E., Sargent C. (1990).  
La neige, formation et évolution. *Eds Météo-France, centre d'étude de la neige*.
- Pearman, Etheridge, de Silva, Fraser. (1986).  
Evidence of changing concentration of atmospheric CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>... *Nature*, 320, 248-250.
- Petit J.R., Mounier L., Jouzel J., Korotkevich Y.S., Kotlyakov V.I., Lorius C. (1990).  
Paleoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature*, 343, 56-58.
- Pinto J.P., Khalil M.K.A. (1991).  
The stability of tropospheric OH during ice ages, interglacial epochs and modern times. *Tellus*, 43B, 347-352.
- Piotrowicz S.R., Fischer C.J. (1990).  
Ozone and carbon monoxide over the north atlantic during a boreal summer. *Global biogeochemical cycles*, 4, N°2, 215-224.
- Prinn R., Cunnold D., Rasmussen R.A., Simmonds P., Alyea F., Crawford A., Fraser P., Rosen R. (1987).  
Atmospheric trends in methylchloroform and the global average for the hydroxyl radical. *Science*, 238, 945-950.
- Ramanathan V., Cicerone R.J., Sing H.B., Kiehl J.T. (1985).  
The trace gas trends and their potential role in climate change. *Journal of Geophysical Research*, 90, D3, 5547-5566.
- Ramanathan, Callis, Cess, Hansen, Isatsen, Kuhn, Lacis, Luther, Mahlman, Reck, Schlessinger. (1987).  
Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases. *Reviews of geophysics*, 25, N°7, 1441-1482.
- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A., Dalluge R.W. (1980).  
Halocarbons and other trace gases antarctic atmosphere. *Antarctic journal*, 15, N°5, 176-177.



- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A., Dalluge R.W. (1981).  
Atmospheric trace gases in Antarctica. *Science*, 211, 285-287.
- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A., Hoyt S.D. (1982).  
Methane and carbon monoxide in snow. *A P C A Journal*, 32, N°2,
- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A. (1984).  
Atmospheric methane in the recent and ancient atmosphere...*Journal of Geophysical Research*, 89, 11599-11605.
- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A. (1986).  
Atmospheric trace gases : trends and distributions over the last decade. *Science*, 232, 1623-1624.
- Rasmussen R.A., Khalil M.K.A. (1988).  
Isoprene over the amazon basin. *Journal of Geophysical Research*, 93, 1417-1422.
- Raynaud D., Delmas R., Ascencio J.M., Legrand M. (1982).  
Gaz extraction from polar ice cores : a critical issue for studying the evolution of atmospheric CO<sub>2</sub> and ice\_sheet surface evolution. *Annals of glaciology*, 3 265-268.
- Raynaud D., Barnola J.M. (1985).  
An antarctic ice core reveals atmospheric CO<sub>2</sub> variation over the past ... *Nature*, 315, 309-311.
- Raynaud D., Chappellaz J., Barnola J.M., Korotkevich Y.S., Lorius C. (1988).  
Climatic and CH<sub>4</sub> cycle implications of glacial-interglacial CH<sub>4</sub> change in the Vostok ice core. *Nature*, 333, N°6174, 655-657.
- Reichle H.G., Connors V.S., Holland J.A., Sherrill R.T., Wallio H.A., Casas J.C., Codon E.P., Gormsen B.B., Seiler W. (1990).  
The distribution of middle tropospheric carbon monoxide during early october 1984. *Journal of Geophysical Research*, 95, N°D7, 9845-9856.
- Robbins, Cavanagh, Salas, Robinson E. (1973).  
Analysis of ancient atmospheres. *Journal of Geophysical Research*, 78, N°24, 5341-5344.
- Robinson E., Clarck, Seiler W. (1984).  
The latitudinal distribution of CO across the pacific from California to Antarctica. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1, 65-83.
- Robinson E., Bamesberger W.L., Menzia F.A., Waylett A.S., Waylett S.F. (1984).  
Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station, Antarctica : 1982-83. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 65-81.
- Rudolph J., Ehhalt D.H., Khedim A. (1984).  
Vertical profiles of acetylene in the troposphere and stratosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 117-124.
- Rudolph J., Khedim A., Wagenbach D. (1989).  
The seasonal variation of light nonmethane hydrocarbons in the antarctic troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 94, N°D10, 13039-13044.



- Rudolph J., Johnen F.J. (1990).  
Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the atlantic in regions of low biological activity. *Journal of Geophysical Research*, 95, N°D12, 20583-20591.
- Rodolph J., Khedim A., Bonsang B. (1992).  
Light hydrocarbons in the tropospheric boundary layer over tropical Africa. *Journal of Geophysical Research*, 97, N°D6, 6181-6186.
- Schwander J., Stauffer B. (1984).  
Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles. *Nature*, 311, 45-47.
- Schwander J., Stauffer B., Sigg A. (1988).  
Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off. *Annals of glaciology*, 10, 141-145.
- Seiler W. (1974).  
The cycle of atmospheric CO. *Tellus*, XXVI, 116-135.
- Seiler W., Giehl H., Brunke E.G., Halliday E. (1984).  
The seasonal of abundance in the southern hemisphere. *Tellus*, 36B, 219-231.
- Seiler W., Conrad R. (1987).  
Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and N<sub>2</sub>O. *The geophisiology of amazonia : vegetation and climate interactions*, ch 9, 133-163.
- Sowers T., Bender M., Raynaud D. (1989).  
Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice. *Journal of Geophysical Research*, 94, 5137-5150.
- Staffelbach T., Neftel A., Stauffer B., Jacob D. (1991).  
A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores. *Nature*, 349, 603-605.
- Stauffer B., Hofer, Oeschger H., Schwander J., Siegenthaler. (1984).  
Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations during the last glaciation. *Annals of glaciology*, 5, 160-164.
- Stauffer B., Fischer G., Neftel A., Oeschger H. (1985).  
Increase of atmospheric methane recorded in antarctic ice core. *Science*, 229, 1386-1388.
- Stauffer B., Oeschger H. (1985).  
Gaseous components in the atmosphere and the historic record revealed by ice cores. *Annals of glaciology*, 7, 54-59.
- Stauffer B., Lochbronner E., Oeschger H., Schwander J. (1988).  
Methane concentration in the glacial atmosphere was only half that of preindustrial holocene. *Nature*, 332, 812-814.

- Schwander J., Barnola J.M., Andri  C., Leuenberger M., Ludin A., Raynaud D., Stauffer B. (1992).  
The age of air in the firn and the ice at Summit, Greenland; *Journal of Geophysical Research*, (soumis).
- Thompson A.M., Cicerone R.J. (1984).  
Atmospheric CH<sub>4</sub>, CO, and OH from 1860 to 1985. *Nature*, 321, 45-47.
- Thompson A.M., Cicerone R.J. (1986).  
Perturbations possible to atmospheric CO, CH<sub>4</sub>, and OH. *Journal of Geophysical Research*, 91, D10, 10853-10864.
- Thompson A.M., Chappellaz J., Fung I.Y., Kucsera T.L. (1992).  
The atmospheric CH<sub>4</sub> increase since the last glacial maximum. 2. Interaction with oxidants. *Tellus*, sous presse.
- Thompson A.M. (1992).  
The oxydizing capacity of the earth's atmosphere : probable past and future changes. *Science*, 256, 1157-1165.
- Trainer M., Hsieh E.Y., McKeen S.A., Tallamraju R., Parrish D.D., Fehsenfeld F.C., Liu S.C. (1987).  
Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site. *Journal of Geophysical Research*, 92, N0D10, 11879-11894.
- Valentin K.M. (1990).  
Numerical modeling of the climatological and anthropogenic influences on the chemical composition of the troposphere since the last glacial maximum. *Thèse*, université Johannes-Gutenberg. Mainz. RFA.
- Valentine R.L., Zepp R.G. (1990).  
Photochemical formation of carbon monoxide in wetland water. *EOS*, 71, 1236.
- Watson C.E., Fishman J., Reichle J.R., Henry G. (1990).  
The significance of biomass burning as a source of carbon monoxide and ozone in the southern hemisphere tropics : a satellite analysis. *Journal of Geophysical Research*, 95, N  D10, 16443-16450.
- Wilson D.F., Swinnerton J.W., Lamontagne R.A. (1970).  
Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater : relation to dissolved organic carbon. *Science*, ?, 1577-1579.
- Weinstock B., Niki H. (1972).  
CO balance in nature. *Science*, 176, 290-292.
- XueXi Tie, Jim Kao C.I., Mroz E.J. (1992).  
Net yield of OH, CO, and O<sub>3</sub> from the oxidation of atmospheric methane. *Atmospheric Environment*, 26A, N  1, 125-136.
- Yokouchi Y., Ambe Y. (1988).  
Diurnal variations of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime. *Journal of Geophysical Research*, 93, N  D4, 3751-3759.

Zimmerman, Chatfield, Fisman J., Crutzen P.J., Hanst . (1978).

Estimation of CO and H<sub>2</sub> production from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophysical Research Letters*, 5, 679-682.

Zardini D. (1987).

Analyse du protoxyde d'azote de l'air emprisonné dans la glace. Mise au point d'une méthode expérimentale, application à l'analyse des variations au cours du passé. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, université de Paris VII.

Zardini D., Raynaud D., Scharffe D., Seiler W. (1989).

N<sub>2</sub>O measurements of air extracted from antarctic ice cores : implication on atmospheric N<sub>2</sub>O back to the last glacial-interglacial transition. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8, 189-201.



## TABLE DES MATIERES

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	4
----------------------------------	---

### CHAPITRE I

#### LES NMHC DANS L'EAU DE MER :

mise en évidence d'une source marine d'isoprène.

<b>I. <u>technique de dosage des NMHC</u></b> .....	11
1. Collecte des échantillons.....	11
2. Analyse.....	16
2.1. Appareillage.....	16
2.2. Double préconcentration des échantillons.....	19
2.3. Précautions.....	19
2.4. Calcul de la concentration.....	20
<b>II. <u>Sites de prélèvement</u></b> .....	22
1. Echantillons de surface.....	22
2. Echantillonnage suivant un profil vertical.....	23
<b>III. <u>Description des résultats</u></b> .....	24
1. Description générale des concentrations obtenues.....	24
2. Les concentrations obtenues pour l'isoprène.....	26
3. Les concentrations obtenues pour l'acétylène.....	27
<b>IV. <u>Lien entre isoprène et activité biologique</u></b> .....	27
<b>V. <u>L'isoprène dans l'atmosphère marine</u></b> .....	28
<b>VI. <u>Conclusion</u></b> .....	30

<b>INTRODUCTION AUX CHAPITRES II ET III.....</b>	<b>32</b>
<b>I. <u>La glace : stockage d'échantillons d'air de plusieurs milliers d'années.....</u></b>	<b>33</b>
<b>II. <u>L'extraction des gaz occlus dans la glace.....</u></b>	<b>34</b>
1. L'extraction humide.....	34
2. L'extraction sèche.....	35
2.1. Broyage par aiguilles.....	35
2.2. Broyage par chocs.....	36
2.3. Broyage par couteau.....	36

## CHAPITRE II

### LE GROS BROEUR :

étude d'un système d'extraction des gaz occlus dans la glace  
pour mesurer des teneurs passées en NMHC.

<b>I. <u>Le gros broyeur.....</u></b>	<b>39</b>
1. Description du montage.....	39
1.1. Le broyeur.....	40
1.2. La ligne d'extraction.....	40
2. Capacités du montage.....	41
2.1. Rendement du broyage.....	41
2.2. Temps de cryopompage.....	42
<b>II. <u>Tests en méthane et en dioxyde de carbone.....</u></b>	<b>43</b>
1. Protocole expérimental.....	44
2. Résultats des tests.....	45
2.1. Blancs.....	45
2.2. Tests gaz étalon.....	45
2.3. Tests glace sans bulle.....	47

<b>III. Tests en NMHC.....</b>	<b>48</b>
1. Protocole expérimental.....	48
2. Tests.....	51
3. Résultats.....	51
<b>IV. Comparaison avec un broyeur de fonctionnement analogue.....</b>	<b>53</b>
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>55</b>

### CHAPITRE III

#### le CO dans la glace :

mise au point d'une technique de dosage,  
et premières mesures.

<b>I. Connaissances actuelles sur le CO.....</b>	<b>59</b>
1. Le CO atmosphérique contemporain.....	59
1.1. Distribution spatio-temporelle du CO atmosphérique.....	60
1.1.1. Sources, puits et durée de vie atmosphérique du CO.....	60
1.1.2. Distribution spatiale.....	61
1.1.3. Variations saisonnières.....	62
1.1.4. Evolution du CO au cours de la dernière décade.....	63
1.2. Mesures de CO dans l'atmosphère antarctique.....	63
2. Le CO dans l'atmosphère passée d'après les modèles.....	64
2.1. Description générale du fonctionnement des modèles.....	64
2.2. Résultats des modèles pour l'époque pré-industrielle.....	65
3. Etudes antérieures dans la neige ou la glace.....	67
3.1. Mesure du CO dans la neige.....	67
3.2. Précédentes mesures de CO dans des carottes polaires.....	69
4. Conclusions.....	71



<b>II. Mise au point d'une technique de dosage du CO dans la glace.....</b>	<b>72</b>
1. Description de la ligne d'analyse du CO.....	72
1.1. Le détecteur.....	72
1.2. Colonne et four.....	75
1.3. Table enregistreuse.....	75
1.4. Gaz vecteur et filtres.....	76
1.5. Boucle d'injection.....	76
1.6. Groupe de pompage.....	76
1.7. Capteurs de pression.....	76
2. Détermination de la procédure d'extraction des gaz occlus dans la glace pour l'analyse du CO.....	77
2.1. Essais pour l'extraction sèche.....	79
2.1.1. Tests de cryopompage.....	79
2.1.2. Tests de broyage par chocs.....	80
2.2. Essais utilisant un processus d'extraction humide.....	81
2.2.1. Tests sur différentes cellules en verre.....	82
2.2.2. Préparation de l'échantillon.....	84
2.2.3. Les différents tests d'expérimentation de la nouvelle cellule en verre.....	86
3. Origine de la contamination.....	90
3.1. Tests sur la contamination.....	90
3.1.1. Tests avec modification du protocole expérimental.....	91
3.1.2. Tests avec des gaz de différentes concentrations connues.....	93
3.2. Production de CO dans l'eau de fusion de l'échantillon.....	94
3.2.1. Production de CO par dégradation photochimique de matière organique dissoute.....	94
3.2.2. Production de CO par photolyse de la formaldéhyde.....	95
3.2.3. Production de CO par activité de microorganismes.....	96
4. Calcul de la concentration.....	97
4.1. Etalonnage et précision expérimentale.....	97
4.2. Le gaz étalon.....	99
4.3. Calcul de la contamination.....	100
5. Quelques mots sur l'hydrogène.....	100
6. Conclusions et perspectives.....	102

6.1. Prospectives pour l'appareillage.....	103
6.2. Prospectives relatives au standard.....	103
6.3. Prospectives analytiques.....	104
<b>III. Mesure du CO des bulles d'air piégées dans les glaces polaires.....</b>	<b>104</b>
1. Choix des échantillons : localisation spatiale et temporelle.....	104
1.1. Les sites d'Antarctique.....	106
1.1.1. <i>D10</i> .....	106
1.1.2. <i>Vostok</i> .....	106
1.1.3. <i>D47</i> .....	107
1.2. Le site groenlandais.....	107
2. Description des résultats.....	109
2.1. Concentrations et dispersion.....	113
2.2. Teneurs en CO pour des âges différents.....	115
2.3. Teneurs en CO pour des sites différents.....	115
3. L'époque pré-industrielle : discussion des résultats.....	116
3.1. Comparaison avec les modèles.....	116
3.2. Comparaison avec les mesures de l'atmosphère actuelle en Antarctique.....	117
3.3. Conclusion.....	117
4. Les périodes glaciaires et interglaciaires : discussion des résultats.....	119
5. Prospectives.....	123
5.1. Etudes dans le névé.....	123
5.2. Etudes dans les glaciers polaires.....	123
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>124</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>128</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>148</b>



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : rendement expérimental de l'extraction des gaz dissous dans l'eau.....	15
<b>Tableau I.2</b> : concentration en isoprène (pptv) dans l'atmosphère marine au dessus de l'atoll de Hao. (Extrait de Bonsang et al., 1992).....	29
<b>Tableau I.3</b> : flux globaux océaniques en téragramme de carbone par an. (Extrait de Kanakidou, 1988).....	31
 <b>Tableau II.1</b> : tests gaz étalon : concentrations en CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> dans la canne après injection de gaz étalon.....	46
<b>Tableau II.2</b> : tests glace sans bulle : concentrations en CO <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> dans la canne après injection de gaz étalon dans la cuve contenant la glace synthétisée.....	47
<b>Tableau II.3</b> : comparaison entre les concentrations de Rudolph et al. (1989) en Antarctique (variables suivant la saison) et les concentrations de l'étalon synthétisé au LGGE (remesurées au CFR après chaque analyse d'échantillons préparés au LGGE).....	49
<b>Tableau II.4</b> : tests NMHC : concentrations en NMHC obtenues avec ou sans glace sans bulle.....	50
<b>Tableau II.5</b> : comparaison entre deux systèmes d'extraction basés sur le même principe de fonctionnement; l'accroissement moyen est exprimé en ppmv pour CO <sub>2</sub> et en ppbv pour CH <sub>4</sub> .....	54
 <b>Tableau III.1</b> : sources et puits de monoxyde de carbone (en Tg/an) suivant différents auteurs.....	59
<b>Tableau III.2</b> : teneurs moyennes en CO (ppbv) d'après différents modèles. (Extrait de Thompson et al., 1992).....	62
<b>Tableau III.3</b> : concentrations en monoxyde de carbone dans la neige en Orégon. (Extrait de Rasmussen et al., 1982).....	67
<b>Tableau III.4</b> : concentrations en CO et en CH <sub>4</sub> dans l'air piégé par la glace de carottes du Groenland et de l'Antarctique. (Extrait de Robbins et al., 1973).....	69
<b>Tableau III.5</b> : conditions chromatographiques pour le dosage du CO.....	77



<b>Tableau III.6 :</b> résultats des tests de contamination avec de la glace sans bulle additionnée de gaz étalon dans une gamelle en inox.....	81
<b>Tableau III.7 :</b> solubilité de différents composés gazeux dans l'eau. (Extrait de l'encyclopédie des gaz, Air Liquide).....	81
<b>Tableau III.8 :</b> résultats des tests avec gaz étalon dans une cellule en verre.....	86
<b>Tableau III.9 :</b> résultats des tests de contamination avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule en verre.....	89
<b>Tableau III.10:</b> résultat du test de contamination avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule en verre, en utilisant un bain à ultra sons.....	91
<b>Tableau III.11:</b> résultats des tests de contamination avec glace sans bulle et gaz étalon dans la cellule en verre, le cycle de fusion regel étant effectué à l'obscurité.....	92
<b>Tableau III.12:</b> résultats des tests de contamination avec glace sans bulle et gaz de 0 ou 159 ppbv de CO dans la cellule en verre.....	93
<b>Tableau III.13:</b> concentration en ppbv de CO de l'étalon utilisé : mesures par rapport à deux laboratoires différents, et à des dates différentes.	99
<b>Tableau III.14:</b> résultats des tests de détermination quantitative de la contamination avec glace sans bulle et gaz de concentrations différentes.....	101
<b>Tableau III.15:</b> résultats obtenus pour les séries 1 et 2 d'analyses d'échantillons naturel.....	111
<b>Tableau III.16:</b> résultats obtenus pour la série 3 d'analyse d'échantillons naturels..	112
<b>Tableau III.17:</b> estimation de l'évolution de la teneur en OH depuis le dernier maximum glaciaire et depuis l'holocène pré-industriel d'après plusieurs modèles.....	121

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b>	: schéma d'une bouteille de prélèvement d'eau GO-FLO.....	12
<b>Figure I.2</b>	: schéma de la ligne d'extraction des gaz dissous dans l'eau.....	13
<b>Figure I.3</b>	: schéma de la ligne de purification de l'hélium.....	14
<b>Figure I.4</b>	: chromatogramme d'hydrocarbures de deux à six atomes de carbone.....	17
<b>Figure I.5</b>	: description de la double préconcentration cryogénique.....	18
<b>Figure I.6</b>	: localisation des sites d'échantillonnage dans l'océan pacifique sud.....	21
<b>Figure I.7</b>	: localisation du site d'échantillonnage en Méditerranée pour DYFAMED en octobre 1989, et en mai 1990.....	21
<b>Figure I.8</b>	: profils verticaux méditerranéens de mai 1990 pour l'éthylène, le propylène, l'éthane, et le propane.....	24
<b>Figure I.9</b>	: profils verticaux dans l'eau de mer pour la fluorescence, la température et l'isoprène.....	25
<b>Figure I.10</b>	: teneur en isoprène dissous dans l'eau méditerranéenne en surface et à 15m de profondeur lors d'un cycle de 36 h en mai 1990.....	26
<b>Figure I.11</b>	: profil vertical méditerranéen de mai 1990 pour l'acétylène.....	27
<b>Figure II.1</b>	: schéma de la ligne du gros broyeur.....	39
<b>Figure II.2</b>	: pourcentage de glace broyée en fonction du temps pour une masse initiale de 925 g de glace sans bulle.....	42
<b>Figure II.3</b>	: pourcentage de gaz cryopompé en fonction du temps.....	43
<b>Figure II.4</b>	: comparaison entre les pourcentages d'erreur obtenus pour différents NMHC lors d'essais avec glace (cercles noirs), ou sans glace (autres symboles).....	52
<b>Figure II.5</b>	: schéma du broyeur et de la ligne d'extraction australiens (extrait de Etheridge et al., 1988).....	53
<b>Figure III.1</b>	: estimation de la distribution latitudinale des sources de CO. (Extrait de Khalil et Rasmussen, 1988).....	61
<b>Figure III.2</b>	: estimation des sources de CO pour différentes époques et régions. (Extrait de Valentin, 1990).....	66
<b>Figure III.3</b>	: schéma de la ligne de dosage du CO.....	71
<b>Figure III.4</b>	: schéma du principe de fonctionnement du détecteur CO.....	72



<b>Figure III.5 :</b> organigrammes des différents tests préliminaires.....	78
<b>Figure III.6 :</b> schéma de la cellule en verre utilisée pour le dosage du CO des bulles d'air piégées dans la glace.....	83
<b>Figure III.7 :</b> chromatogramme de CO et H <sub>2</sub> pour différents gaz.....	86
<b>Figure III.8 :</b> résultats des tests de contamination pour différentes cellules.....	90
<b>Figure III.9 :</b> localisation des sites choisis pour le dosage en CO de la glace antarctique.....	105
<b>Figure III.10:</b> comparaison entre la variation de la température et les teneurs en méthane et gaz carbonique en fonction de la profondeur de la carotte de Vostok. (Extrait de Chappellaz et al., 1990).....	108
<b>Figure III.11:</b> concentrations brutes et corrigées en CO dans des carottes de glace de D10, Vostok et Eurocore.....	110
<b>Figure III.12:</b> concentrations brutes et corrigées en CO dans des carottes de glace de D10, Vostok, D47 et Eurocore.....	110
<b>Figure III.13:</b> concentrations en CO corrigées et barres d'erreur pour les analyses des différentes carottes étudiées.....	114
<b>Figure III.14:</b> variation des teneurs en HCOO <sup>-</sup> le long du forage D10. (Extrait de Féniet, 1990).....	118
<b>Figure III.15:</b> estimation des quantités de carbone dans les sols, les végétaux et les tourbières pendant le dernier maximum glaciaire et l'holocène pré- agricole.(Extrait de Adams et al., 1990).....	120

